



FI 000105682B



SUOMI - FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 105682 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

29.09.2000

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C07D 251/70, A01N 43/68

(21) Patentihakemus - Patentansökning

942275

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

16.05.1994

(24) Alkupäivä - Löpdag

29.09.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

16.05.1994

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/EP92/02249

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

19.11.1991 DE 4138089 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •CG-Chemie GmbH, Billbrookdeich 157, 22113 Hamburg, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Lesmann, Jörg, Fockenweide 33, 21033 Hamburg, SAKSA, (DE)

2 •Schäfer, Hermann, Hikeberg 18, 22043 Hamburg, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab
Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

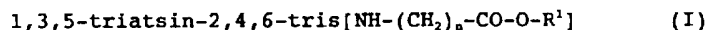
1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksyyliliippoaminoesterit, näitä sisältävät biosidiset aineet sekä menetelmät niiden valmistamiseksi

1,3,5-triazin-2,4,6-tris-alkylaminokarboxylisyraaminoestrar, biocida medel innehållande dessa samt förfaranden för framställning av dessa

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

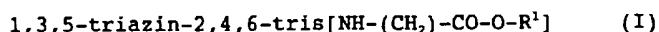
(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksyyliliippoaminoestereitä, joilla on yleinen kaava (I):



jossa R¹ on alkanoliamiiniryhmä. Tällaisia yhdisteitä voidaan käyttää biosidisinä tai biostaattisina aineina vesipitoisissa systeemeissä, erityisesti jäähdytysvoiteluaineissa.

Uppfinningen berör 1,3,5-triazin-2,4,6-trisalkylaminokarboxylisyraestrar, som har den allmänna formeln (I):



där R¹ är en alkanolamingrupp. Dylika föreningar finner användning som biocider eller biostatiska ämnen i vattenhaltiga system, speciellt i avkylarsmörjmedel.

1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksylihappoaminoesterit, näitä sisältävät biosidiset aineet sekä menetelmät niiden valmistamiseksi

5 Keksintö koskee 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksylihappoaminoestereitä, näitä sisältäviä biosidisiä tai biostaattisia aineita ja menetelmiä niiden valmistamiseksi. Edellä mainittuja yhdisteitä kutsutaan seuraavassa "keksinnön aminoestereiksi".

10 Keksinnön aminoestereiden pohjana olevia triatsiinitrikarboksylihappoja, ts. 2,4,6-tris(omega'-karboksialkyyliamino)-1,3,5-triatsiineja, joita seuraavassa kutsutaan 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksylihappoiksi, on kuvattu julkaisuissa J. Prakt. Chemie, 23 (1963), s. 173-185, sekä julkaisussa EP-B 0 046 139. Julkaisu EP-B 0 046 139 kuvaa edelleen mainittujen triatsiinitrikarboksylihappojen sekä niiden mono-, di- tai trietanoliammoniumsuolojen käyttöä korroosionestoaineina vesipitoisissa systeemeissä; näiden yhdisteiden analoginen käyttö vesipitoisissa systeemeissä, esim. jäähdytysnesteissä, jäähdytysvoiteluaineissa, maaleissa tai puhdistusaineissa ilmenee julkaisusta EP-A 0 262 086.

20 Edellä mainitunlaisiin vesipitoisiin systeemeihin täytyy bakteerien, hiivojen ja/tai sienien hyökkäysten vuoksi lisätä biosidisiä tai biostaattisia aineita. Tähän sopivina aineina on tähän asti käytetty halogeenipitoisia yhdisteitä sekä esim. boorihappoa ja boorihapon reaktiotuotteita alkanoliamiinien kanssa, ks. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 8, Verlag Chemie, Weinheim 1974, s. 653-655. Muissa tapauksissa on biosidiksi lisätty formaldehydiä tai formaldehydijohdannaisia. Halogeenipitoiset yhdisteet, boorihappo ja boorihappojohdannaiset sekä formaldehydi ja sen johdannaiset eivät kuitenkaan monista syistä johtuen ole toivottuja.

25 Sen vuoksi vesipitoisiin systeemeihin tarvitaan enenevässä määrin biosidejä, jotka eivät sisällä halogeenipitoisia aineita, formaldehydiä, formaldehydijohdannaisia, boorihappoa tai boorihappojohdannaisia.

30 Nyt havaittiin, että keksinnön aminoestereillä on lisättäessä niitä edellä mainittuihin vesipitoisiin systeemeihin jo pieninä pitoisuuksina biosidisiä tai biostaattisia ominaisuuksia.

Sen mukaisesti keksintö koskee 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksylihappoaminoestereitä, joilla on yleinen kaava



n on luku alueella 4-11 ja
 R^1 on yleisen kaavan

5



Yleiskaavan II mukaisissa alkanoliामीineissa on primäärisiä, sekundäärisiä tai tertiäärisiä amino- ja vapaita hydroksyyli-ryhmiä. Antamalla primäärisiä tai sekundäärisiä aminoryhmiä sisältävien alkanoliामीinien reagoida karboksyylihappojen kanssa voi syntyä sekä amideita että estereitä, jotka ovat toistensa kanssa tasapainossa, katso "Surfactants in Consumer Products", Hrsg. J. Falbe, Springer-Verlag, Heidelberg 1987, s. 96. Selvyyden vuoksi on 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksyylihappojen reaktiotuotteet alkanoliामीinien kanssa esitetty yleiskaavan I mukaisiksi yhdisteiksi, jossa ryhmässä R^1 on yleiskaavan II mukaisen alkanoliामीinin jäännös, tässä vain aminoestereiksi. Alan ammattimiehelle on kuitenkin ilman muuta selvää, että näin määriteltujen 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyylikarboksyylihappojohdannais-

Tyypillisiä esimerkkejä hydroksialkyyli-ryhmistä, joissa on 2-4 hiiliatomia ja jotka voivat muodostaa ryhmän R^2 , ovat 2-hydroksietyyli-, 1-metyyli-2-hydroksietyyli-, 2-hydroksipropyli-, 3-hydroksipropyli-, 2-hydroksibutyyli-, 4-hydroksibutyyli- ja 2-metyyli-2-hydroksipropyli-ryhmät; hydroksialkyyli-oksialkyleeniryhmistä, joissa kummassakin on 2-4 hiiliatomia hydroksialkyyli- ja oksialkyleenijäännöksessä, hydroksietyyli-oksietyleeni-, hydroksipropyli-oksietyleeni-, hydroksietyyli-dietyleni-oksi-, hydroksietyyli-oksipropyleeni- ja hydroksipropyli-oksipropyleeniryhmät, ja dihydroksialkyyli-ryhmille, joissa on 3-6 hiiliatomia, 2,3-dihydroksipropyli-, 3,4-dihydroksibutyyli-, 1,3-dihydroksipropyli- ja 1,3-dihydroksi-2-metyyli- tai etyyli-propyyli-ryhmät; edelleen myös hydroksietyyli-, hydroksipropyli- ja hydroksibutyyli-oksibutyleeniryhmät.

Yleiskaavan I mukaiset yhdisteet, joissa R^1 merkitsee yleiskaavan II mukaisen alkanoliamiinin jäännöstä, saadaan antamalla yleiskaavan (III) mukaisten 1,3,5-triatysin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksylihappojen

1,3,5-triatysin-2,4,6-tris[-NH-(CH₂)_n-COOH] (III)

jossa n on kuten edellä määriteltiin,

reagoida yleiskaavan II mukaisten alkanoliamiinien kanssa sinänsä tunnetun menetelmän mukaan.

Moniin käyttötarkoituksiin ei ole välttämätöntä, että keksinnön aminoesterit erotetaan aineeksi. Usein riittää, että keksinnön aminoesterit valmistetaan "itse tilanteessa", esim. käyttämällä ylimäärin yleiskaavan II alkanoliamiineja, ja mahdollisesti neutraloidaan ylimääräiset alkanoliamiinit sopivilla hapoilla, jotka eivät häiritse haluttua käyttötarkoitusta tai joita niissä olosuhteissa jopa tarvitaan.

Edullista on käyttää reaktiossa molaarista ylimäärää alkanoliamiinia 1,3,5-triatysin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksylihappoihin nähden. Alkanoliamiinista reagoimatta jääneen osan voidaan antaa reagoida orgaanisten happojen kanssa, jotka on valittu 5-22 hiiliatomia sisältävien suoraketjuisten tai haarautuneiden, tyydyttyneiden tai tyydyttymättömien rasvahappojen muodostamasta ryhmästä, tarkoituksena saada pH alueelle 4,5-9,5. Esimerkkejä mainituista rasvahapoista ovat pentaanihappo, heksaanihappo, heptaanihappo, oktaanihappo, nonaanihappo, dekaanihappo, undekaanihappo, dodekaanihappo, tridekaanihappo, tetradekaanihappo, pentadekaanihappo, heksadekaanihappo, heptadekaanihappo, oktadekaanihappo, nonadekaanihappo, eikosaanihappo, heneikosaanihappo, dokosaanihappo, 10-undekeeni-happo, 9c-dodekeeni-happo, 9c-tetradেকেeni-happo, 9c-heksadেকেeni-happo, 6c-oktadেকেeni-happo,

6t-oktadekeenihappo, 9c-oktadekeenihappo, 9t-oktadekeenihappo, 9c,12c-oktadekadieeenihappo, 9t,12t-oktadekadieeenihappo, 9c,12c,15c-oktadekatrieenihappo, 9c,11t,13t-oktadekatrieenihappo, 9c-eikoseenihappo, 5,8,11,14-eikosatetraeenihappo, 13c-dokoseenihappo, 13t-dokoseenihappo, 4,8,12,15,19-dokosapentaeenihappo, 12-hydroksi-oktadekaanihappo ja 12-hydroksi-9c-oktadekeenihappo, joissa c ilmaisee cis-kaksoissidoksen ja t trans-kaksoissidoksen, sekä niiden tekniset seokset. Erityisen sopivia ovat edelleen rasvahapot tai rasvahapposeokset, jotka saadaan uusiutuvista raaka-aineista, erityisesti kasvi ja/tai eläinrasvoista ja öljyistä, esim. kaproni-, kapryyli-, kapriini-, lauriini-, myristiini-, palmitiini-, steariini-, öljy-, risiini-, linoli-, eruka- ja beheenihappo.

Edullisesti annetaan alkanoliamiiniin reagoimattoman osan reagoida suoraketjuisten tai haarautuneiden, tyydyttyneiden tai tyydyttymättömien rasvahappojen kanssa, joissa on 5-11 hiiliatomia. Jos tällä tavalla ei saada stabiileja liuoksia tai emulsioita, voidaan toivotun hydrofiili/hydrofobi-tasapainon saamiseksi käyttää lisäksi suora-

ketjuisia tai haarautuneita, tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä rasvahappoja, joissa on 12-22 hiiliatomia.

Edullisia ovat sellaiset yleiskaavan I aminoesterit, jotka eivät sisällä sekundäärisiä tai tertiäärisiä aminoryhmiä. Sekundääriset alkanoliamiinit voivat nitriitti-ionien kanssa muodostaa ei-toivottuja, stabiileita nitrosamiineja. Tertiääriset alkanoliamiinit voivat tietyissä olosuhteissa muodostaa dealkyloitumalla sekundäärisiä amiineja tai alkanoliamiineja. Sitä vastoin primääriset amiinit eivät yleensä muodosta stabiileja nitrosamiineja, vaan niitä käytetään pikemminkin sieppausaineina nitriitti-ionille välituotteena muodostuvien nitrosamiinien nopean dissosioitumisen vuoksi. Jos kuitenkin halutaan käyttää sekundäärisistä alkanoliamiineista johdettuja yleis-

kaavan I mukaisia aminoestereitä, on edullista käyttää primäärisistä ja sekundäärisistä alkanoliamiineista saatujen yhdisteiden seosta, koska silloin epästabiilien nitrosamiinien syntyminen tapahtuu nopeammin kuin sekundääristen nitrosamiinien.

Keksintö koskee lisäksi myös yleiskaavan I mukaisia aminoestereitä, joissa ei ole sekundäärisiä tai tertiäärisiä aminoryhmiä ja jotka näin ollen eivät voi muodostaa stabiileja nitroso-yhdisteitä tai, jos samanaikaisesti on mukana analogisia sekundäärisiä tai tertiäärisiä aminoyhdisteitä sisältäviä yleiskaavan I mukaisia yhdisteitä, estävät stabiilien nitrosoyhdisteiden muodostumisen.

Keksinnön menetelmällä voidaan valmistaa myös biosidisia tai biostaattisia seoksia monokarboksyylihappoalkanoliamideista ja yleiskaavan I mukaisista aminoestereis-

tä, sekä mahdollisesti monokarboksyylihappojen alkanoliammoniumsuoloja ja/tai 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksyylihappoja.

- 5 Edellä mainitut biosidiset tai biostaattiset seokset voidaan valmistaa sekoittamalla yksittäiskomponentit. Tarkoituksen mukaisesti ne valmistetaan kuitenkin siten, että valmistetaan alkanoliamideita itse tapahtumassa monokarboksyylihapoista ja yleiskaavan III mukaisista 1,3,5-triatsin-tris-alkyyliaminokarboksyylihapoista, joissa n on kuten edellä on määritelty, yhdessä yleiskaavan II mukaisten alkanoliamiinien kanssa, joissa R^2 on kuten edellä on määritelty, edullisesti käyttäen alkanoliamiinien ylimäärää.

- 10 Edullisesti käytetään primäärisiä alkanoliamiineita tai seoksia primäärisistä ja sekundäärisistä alkanoliamiineista.

Edullisesti reaktiossa käytetään moolia kohti 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksyylihappoja 10-50, erityisesti 10-30 moolia yleiskaavan II mukaisia alkanoliamiineja ja 0,5-5 moolia monokarboksyylihappoja.

- 15 Keksinnön aminoestereiden valmistus tapahtuu lämpötila-alueella 100-180 °C, erityisesti 130-180 °C,

- Monokarboksyylihappoina käytetään edullisesti suoraketjuisia tai haarautuneita, tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä rasvahappoja, joissa on 3-22, erityisesti 12-22 hiiliatomia, joiden ensimmäisessä vaiheessa annetaan reagoida alkanoliamiinien kanssa vastaaviksi aminoestereiksi tai alkanoliamideiksi, minkä jälkeen toisessa vaiheessa lisätään 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksyylihappoja ja annetaan reagoida mukana olevan alkanoliamiiniylimäärän kanssa. Tämä reaktio voidaan suorittaa myös toisessa järjestyksessä tai yhdessä ainoassa vaiheessa, jolloin seokseen tosin saadaan näissä olosuhteissa vähemmän painottuneet biosidiset tai biostaattiset ominaisuudet.
- 25

Monokarboksyylihappoina käytetään edelleen edullisesti yleiskaavan III mukaisia eetterikarboksyylihappoja



jossa

- 30 R^3 on suoraketjuinen tai haarautunut alkyyli- tai alkenyyli-ryhmä, jossa on 9-18 hiiliatomia,

m on luku 2 ja/tai 3 ja

q on luku alueella 0-100, edullisesti 0-20.

Reaktio voi tapahtua tässä halutussa järjestyksessä, mutta myös yhdessä ainoassa vaiheessa.

- 5 Myös edullisesti käytettyjä monokarboksyylihappoja ovat aryylisulfonamidokarboksyylihapot, joilla on yleinen kaava



jossa

- 10 R^4 on vety tai metyyli- tai etyyli-ryhmä tai useampi ryhmä, R^5 on vety, metyyli-, etyyli-, beeta-syanoetyyli- tai hydroksimetyyli-ryhmä, R^6 on alkyleeniryhmä, jossa on 4-6 hiiliatomia ja aryyli on fenyyli-, naftyyli- tai antrasenyylijäännös, alkyyli-sulfonamidokarboksyylihapot, joilla on yleinen kaava



- 15 jossa R^7 on suoraketjuinen tai haarautunut alkyyli-ryhmä, jossa on 12-22 hiiliatomia, ja R^8 on vety tai ryhmä $\text{-CH}_2\text{-COOH}$,

ja/tai puoliesterit tai puoliamidit, joilla on yleinen kaava Vc



jossa

R^9 on yleisen kaavan II mukaisen alkanoliamiinin jäännös ja

- 20 R^{10} on o-fenyleeni-, vinyleeni- tai 1,2-etyleenijäännös.

Myös tässä voi reaktio tapahtua halutussa järjestyksessä, mutta myös yhdessä vaiheessa.

- 25 Ei ole vielä voitu määrittää, reagoivatko yleisen kaavan Va tai Vb mukaiset sulfonamidokarboksyylihapot yleisen kaavan II mukaisten alkanoliamiinien kanssa antaen sulfonamidokarboksyylihapoaminoalkyyliestereitä, sulfonamidokarboksyylihapo-alkanoliamideita vai niiden seoksia. Yksinkertaisuuden vuoksi näitä reaktiotuotteita kutsutaan aina alkanoliamideiksi. Edellä mainitut sulfonamidokarboksyylihapot tunnetaan esimerkiksi julkaisuista DE-C 28 40 112 ja DE-A 33 04 164.

Lopuksi voidaan sitten saadussa reaktioseoksessa saadun ylimääräisen alkanoliamiinin antaa reagoida rasvahappojen kanssa, joissa on 3-22, edullisesti 3-11 hiiliatomia, yleisen kaavan IV mukaisten eetterikarboksyylihappojen kanssa, joissa R^3 , m j a q ovat kuten edellä määriteltiin, ja/tai yleisen kaavan Va tai Vb mukaisten aryyli- tai alkyylisulfonamidokarboksyylihappojen kanssa, joissa R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 ja R^9 ovat kuten edellä on määritelty, jolloin pH saadaan alueelle 4,5-9,5.

On edullista suorittaa kaikki reaktiot siten, että reaktioseos pysyy jatkuvasti neste-mäisenä. Tämä saavutetaan esim. edullisella alkanoliamiinien suurella ylimäärällä.

Lopuksi voidaan reaktioseokseen reaktion jälkeen vielä lisätä jäljessä myöhemmin kuvattuja fungisideja, edullisesti määrä 1 paino-osa fungisideja 10-100 paino-osaa kohti biosidisessa tai biostaattisessa seoksessa olevia yleiskaavan I mukaisia amino-estereitä, joissa R^1 ja n ovat kuten edellä on määritelty.

Edellä esitetyn reaktion jälkeen läsnä oleva ylimäärä alkanoliamiineja neutraloidaan kokonaan tai osittain sopivan pH-alueen saamiseksi sekä enempien alkanoliamidien tai alkanoli-ammoniumsuolojen muodostumisen yhteydessä.

Esimerkkejä suoraketjuisista tai haarautuneista, tyydyttyneistä tai tyydyttymättömistä rasvahapoista, joissa on 3-22 hiiliatomia, ovat propaanihappo, em. rasvahapot, joissa on 5-22 hiiliatomia, sekä näiden tekniset seokset. Alkanoliamiinien reaktio-tuotteet monokarboksyylihappojen kanssa voivat vielä toimia vesipitoisissa systee-meissä korroosionsuoja-aineina.

Edullisia esimerkkejä keksinnön mukaisesti käytettävistä yleisen kaavan II mukaisista alkanoliamiineista, joissa R^2 on kuten edellä on määritelty, ovat mono-, di- ja trietanoliamiini, mono-, di- ja tripropanoliamiini, mono-, di- ja tri-isopropanoliamiini, 2-amino-1-butanoli, 2-(2'-aminoetoksi)etanoli, 2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja 2-amino-2-etyyli-1,3-propaanidioli; kuten jo mainittiin, ovat erityisen edullisia alkanoliamiinit, joissa on primäärisiä aminoryhmiä, tai näiden seokset alkanoliamiinien kanssa, joissa on sekundäärisiä aminoryhmiä.

Edullisia ovat edelleen myös sekundääriset alkanoliamiinit, jotka yhden hydroksialkyyli-, hydroksialkyyli-oksialkyleeni- tai dihydroksialkyyli-ryhmän ohella edellä ryhmälle R^2 annettujen määritelmien mukaan ovat substituoituja alkyyliryhmällä, jossa on 1-6 hiiliatomia, esim. metyyllillä, etyyllillä, n-propyyllillä, i-propyyllillä, n-butyyllillä, i-butyyllillä, pentyyllillä, syklopentyyllillä, heksyyllillä tai sykloheksyyllillä.

Nämä sekundääriset monoalkanoli-monoalkyyliamiinit ovat kaupallisesti saatavia; tyypillisiä edustajia ovat metyyli-hydroksi-etyyliamiini, n-butyli-hydroksietyyliamiini ja sykloheksyyli-hydroksietyyliamiini sekä vastaavasti substituoidut hydrok-

5 yleiskaavan I mukaisilla yhdisteillä on selviä fungisidisiä ominaisuuksia, jotka tekevät muiden fungisidien lisäämisen biostaattisten ominaisuuksien lisäystarkoituksessa tarpeettomaksi.

Esimerkkejä alkyleeniryhmistä, joissa on 4-6 hiiliatomia ja jotka voivat muodostaa jäännöksen R^6 , ovat butyleeni-, pentyleeni-, heksyleeni-, 2-metyylipropyleeni, 2-

10 metyylibutyleeni-, 3-metyylibutyleeni-, 2,2-dimetyylipropyleeni- ja 2,2-dimetyylibutyleeniryhmät.

Esimerkkejä alkyyliryhmistä, joissa on 12-22 hiiliatomia ja jotka voivat muodostaa jäännöksen R^7 , ovat dodekyyli-, tridekyyli-, tetradekyyli-, pentadekyyli-, heksadekyyli-, heptadekyyli-, oktadekyyli-, nonadekyyli-, eikosyyli-, heneikosyyli- ja doko-

15 syyli-ryhmät.

Keksinnön mukaisesti käytettyjen yleiskaavan I mukaisten aminoestereiden biosidinen tai biostaattinen vaikutus ulottuu bakteereihin, hiivoihin ja sieniin. Tällöin ovat rajat biosidisen ja biostaattisen vaikutuksen välillä liukuvia. Riippumatta käytetystä määrästä ja kestoajasta vallitsevana on joko biosidinen (itiöitä tuhoava) tai biostaattinen (kasvua estävä) vaikutus. Jos keksinnön aminoestereiden lisäksi käytetään vielä fungisidia, ilmenevät synergistiset vaikutukset, ts. vaikutukset vahvistavat toisiaan samanaikaisesti. Esimerkkejä fungisideistä ovat pyritioni ja sen johdannaiset

20 N-alkyyli- tai N-aryyli-, erityisesti N-sykloheksyyliatseniumdioksidisuolat, esim. kaliumin, alumiinin, tinan tai kuparin toimiessa metallikomponentteina (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, Verlag Chemie, Wein-

25 heim 1979, s. 369), fenolit, kresolit, 1,2-bentsisotiatsolin-3-oni ja sen johdannaiset sekä 2-metyyli- ja 2-oktyyli-4-isotiatsolin-3-oni, jolloin halogeenittomat yhdisteet ovat edullisia. Edelleen käytetään edullisesti fungisidejä, jotka ovat vesiliukoisia ja emäksiä kestäviä.

Keksinnön vielä edullisen toteutusmuodon mukaan käytetään fungisideina pyritionia tai sen johdannaisia ja/tai N-alkyyli- tai N-aryyli-, erityisesti N-sykloheksyyliatseniumdioksidisuoloja, esim. kaliumin, alumiinin, tinan tai kuparin toimiessa metallikomponentteina. Pyritioni on lyhennys 2-pyridiinioli-1-oksidista, joka on tautomeerisessä tasapainossa 1-hydroksi-2-pyridiiniolin kanssa. Pyritiinin johdannaisi-

35 na tulevat kyseeseen ammonium-, natrium-, magnesium- ja sinkkisuolat sekä 2,2'-di-

- tiobis(pyridiini-1,1'-dioksidi), pyritionin disulfidi. Pyritionin anioni on näissä olosuhteissa saostettavissa raskasmetalleilla. Sitä vastoin edellä mainituilla N-alkyyli- tai N-aryylidiatseniumdioksidisuoloilla on fungisidisten ominaisuuksien ohella myös kompleksoivia ominaisuuksia. Sen vuoksi käytetään edullisesti seosta pyritionista tai sen johdannaisista sekä em. N-alkyyliatseniumdioksidisuoloista. Voidaan tosin käyttää myös pelkästään pyritionia tai sen johdannaisia, jolloin fungisidinen vaikutus säilyy, koska merkittäviä määriä raskasmetalleja ei ole läsnä. Koska mainittujen fungisidien yhdistelmillä keksinnön mukaisten aminoestereiden kanssa on synergistisiä vaikutuksia, riittävät erittäin pienet määrät niitä keksinnön mukaisesti käytettäväksi vesipitoisissa systeemeissä.

- Keksinnön vielä edullisen toteutusmuodon mukaan sisältävät vesipitoiset systeemit 0,05-0,40 paino-% 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksylihappojohdannaisia ja 0,0001-0,2 paino-%, edullisesti 0,001-0,1, erityisesti 0,001-0,02 paino-% fungisidia, koko formulaatioon perustuen.
- 15 Käyttömahdollisuus on lähes missä tahansa vesipitoisissa tai vettä sisältävissä systeemeissä, esim. metallintyöstönesteissä, kylmäkiertoon tarkoitetuissa jäähdytysnesteissä, puhdistusaineissa, hydraulissa nesteissä, kosmetiikassa ja maaleissa. Kosmetiikassa käytettäessä aineiden pH on edullisesti edellä kuvatulla tavalla säädetty alueelle 4,5-7,0. Jäähdytysvoiteluaineet säädetään sitä vastoin pH-alueelle 7,5-9,5.
- 20 Yleiskaavan I mukaisia aminoestereitä käytetään erityisesti jäähdytysvoiteluaineissa.
- Jäähdytysvoiteluaineet ovat vesipitoisia nesteitä, joita käytetään jäähdyttämään ja voitelemaan esim. porattaessa, jauhettaessa, jysittäessä, sorvattaessa, leikattaessa, sahattaessa, hiottaessa, kierteistettäessä tai metalleja valssattaessa tai taottaessa. Nämä voidaan mineraaliöljysisällön mukaan jakaa kolmeen ryhmään:
- 25 a) synteettiset jäähdytysvoiteluaineet, jotka eivät sisällä mineraaliöljyä,
- b) puolisynteettiset jäähdytysvoiteluaineet, jotka sisältävät noin 10-60 paino-% mineraaliöljyä, ja
- c) jäähdytysvoiteluaineet, jotka sisältävät noin 60-80 paino-% mineraaliöljyä.
- Jäähdytysvoiteluaineet voivat edelleen sisältää polyglykoleita. Mineraaliöljyjen sijasta voidaan käyttää myös luonnon- tai synteettisiä rasvahappoestereitä, esim. rypsiöljyä tai esteriöljyä.
- 30

Kaikkiin kolmeen jäähdytysvoiteluainetyyppiin voidaan lisätä muita lisäaineita, kuten korroosionestoaineita, kupari-passivaattoreita, kulumisenestoaineita, emulgaattoreita, kantaja-aineita, saostusaineita, hapensieppaaja-aineita, kompleksointiaineita tai vaahdonestoaineita.

- 5 Esimerkkejä korroosionestoaineista ovat orgaaniset hapot, niiden suolat ja esterit, esim. bentsoehappo, p-tert.butyylibentsoehappo, dinatriumsebakaatti, trietanoliामीnilauraatti, isononaanihappo, p-tolueenisulfonamidokapronihapon trietanoliामीni-suola, natrium-N-lauroyyilisarkosinaatti tai nonyylifenoksietikkahappo tai polykarboksyylihapot; tyypipitoiset aineet, esim. rasvahappoalkanoliamidit, imidatsoliini, oksatsoliini, triatsoli, trietanoliामीni, rasva-amiinit, N-asyylisarkosiini, tai epäorgaaniset nitriitit tai nitraatit; fosforipitoiset aineet, esim. amiinifosfaatti, fosfonihapot, fosfonaatti, fosfonokarboksyylihapot, fosfinokarboksyylihapot, tai epäorgaaniset fosfaatit, kuten NaH_2PO_4 , ja rikkipitoiset aineet, esim. petrolisulfonaattien tai alkyylibentsosulfonaattien suolat, tai heterosykliset yhdisteet, joiden renkaassa on
10 yksi typpi atomi tai useampia.
15

Kupari-passivaattoreina voivat toimia bentstriatsoli, metyleenibisbentstriatsoli, kuten natrium-2-merkaptobentstriatsoli, tiadiatsoli, esim. 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiatsolijohdannaiset, tai tolyylitriatsolit.

- 20 Kulumisenestoaineet voivat olla AW (antiwear) tai EP (extreme pressure)-lisäaineita, esim. rikkiä, fosforia tai halogeenia sisältäviä aineita, kuten sulfuroituja rasvoja ja olefiineja, tritolyylifosfaatti, fosforihapon mono- tai diesteri, etyleenioksidin ja/tai propyleenioksidin additiotuotteet polyhydroksiyhdisteiden kanssa, jotka mahdollisesti ovat osittain rasvahappojen kanssa esteröityjä, klooriparafiinit tai etoksyloidut fosfaattierit, jolloin kloorittomat yhdisteet ovat edullisia.

- 25 Esimerkkejä emulgaattoreista ovat eetterikarboksyylihapot, rasvahappoalkanoliamidit, natriumpetrolisulfonaatti, polyetyleenin, polypropyleenin tai polyetyleeni/polypropyleenisekaglykolin mono- tai diesterit tai rasvahapposaippuat.

- 30 Kantaja-aineina voidaan käyttää esim. poly(met)akryylihappoa ja sen suoloja, hydrolysoitua polyakryylinitriiliä, polyakryyliamidia ja sen kopolymeerejä, ligniinisulfonihappoa ja sen suoloja, tärkkelystä ja tärkkelysjohdannaisia, selluloosaa, alkyylifosfonihappoja, 1-aminoalkyyli-1,1-difosfonihappoja ja niiden suoloja, polymaleiinihappoja ja muita polykarboksyylihappoja, esteröityjä, luonnon tai synteettisiä rasvahappoestereitä, esim. rypsiöljyä, tai alkalifosfaatteja.

Esimerkkejä saostusaineista ovat alkalifosfaatit tai alkalikarbonaatit.

Esimerkkejä hapensieppaaja-aineista ovat alkalisulfaatit, morfoliini ja hydratsiini.

- 5 Keksinnön mukaisilla yleiskaavan I aminoestereillä on itsellään kompleksoivia ominaisuuksia. Voidaan tosin lisätä myös muita kompleksoivia aineita, esim. fosfoni-
happojohdannaisia, nitrilo-trietikkahappoa tai etyleenidiamiinitetraetikkahappoa ja
niiden suoloja. Yleensä on myös mahdollisesti fungisideina lisätyillä N-alkyyli- tai
N-aryylidiatseniumdioksidisuoloilla kompleksoivia ominaisuuksia, johon jo aikai-
semmin viitattiin.

- 10 Esimerkkejä vaahdonestoaineesta ovat distearyylisebasiinihappodiamidi, distearyy-
liadiipiinihappodiamidi tai näiden amidien etyleenioksidi- ja/tai propyleenioksidi-
additiotuotteet, rasva-alkoholit ja niiden etyleenioksidi- ja/tai propyleenioksidi-addi-
tiotuotteet, luonnon ja synteettiset vahat, silikonyhdisteet, piihappojohdannaiset ja
pyrogeeninen piidioksidi.

Tyypillisiä jäähdytysvoiteluaineita keksinnön mielessä ovat esim. sellaiset, jotka si-
sältävät

- 15 a) yleisen kaavan I mukaisia aminoestereitä,
b) fungisideja,
c) vettä,
d) mahdollisesti mineraaliöljyä,
e) mahdollisesti emulgaattoreita ja/tai muita apuaineita,
20 f) mahdollisesti korroosionestoaineita,

jolloin yhdisteessä on aminoestereitä 0,05-0,40 paino-% ja fungisidejä 0,0001-0,2
paino-%, edullisesti 0,001-0,1, erityisesti 0,001-0,02 paino-%, perustuen jäähdytys-
voiteluaineen kokonaismäärään.

- 25 Erityisen edullisia ovat jäähdytysvoiteluaineet, jotka sisältävät emulgaattoreina ja/tai
muina apuaineina

- a) eetterikarboksyylihappoja, joilla on yleinen kaava IV, jossa R^3 , m ja q ovat kuten
edellä on määritelty, alkanoliamidiensa ja/tai alkanoliammoniumsuolojensa muo-
dossa alkanoliamiinien kanssa, joilla on yleinen kaava II, jossa R^2 on kuten edellä
on määritelty,
30 b) rasvahappoalkanoliamideja suoraketjuisista tai haarautuneista, tyydyttyneistä tai
tyydyttymättömistä rasvahapoista, joissa on 12-22 hiiliatomia ja yleiskaavan II mu-
kaisista amiineista,

c) aroyyli- tai alkyylisulfonamidokarboksylihapoja, joilla on yleinen kaava Va tai Vb, joissa R^4 , R^5 , R^6 , R^7 ja R^8 ovat kuten edellä on määritelty, alkanoliamidiensa ja/tai alkanoliammoniumsuolojensa muodossa yleiskaavan II mukaisten alkanoliamiinien kanssa, jossa kaavassa R^2 on kuten edellä määriteltiin,

- 5 d) suoraketjuisia tai haarautuneita, tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä karboksylihapoja, joissa on 5-22, edullisesti 5-11 hiiliatomia, pH-arvon säätämiseksi alueelle 7,5-9,5, tai

e) suoraketjuisia tai haarautuneita rasva-alkoholeja, joissa on 12-18 hiiliatomia.

- 10 Edelleen voivat edulliset jäähdytysvoiteluaineet sisältää fungisideinä pyritonia tai sen johdannaisia ja/tai N-alkyyliatseniumdioksidisuoloja.

- 15 Keksinnön jäähdytysvoiteluaineet voidaan valmistaa sekoittamalla yksittäiset komponentit yhteen. Jos keksinnön jäähdytysvoiteluaineen on tarkoitus sisältää rasvahappoalkanoliamideita, on edullista, että yleiskaavan I mukaiset aminoesterit valmistetaan edellä kuvatulla tavalla seoksena rasvahappoalkanoliamidien kanssa. Tämä menetelmä tarjoaa lisäksi sen edun, että sen lisäksi, että reaktioseos pysyy nestemäisenä, ei tarvitse suorittaa mitään muita toimenpiteitä, esim. hienontamista tai liuottamista sopivaan liuottimeen.

Keksintöä kuvataan seuraavassa tarkemmin erityisen edullisten suoritusesimerkkien avulla.

- 20 Esimerkit 1-12 esittävät 2,4,6-tris(omega'-karboksipentyyliamino)-1,3,5-triatsiinin, jota seuraavassa kutsutaan lyhyesti triatsiinikarboksylihapoksi, keksinnön mukaisesti käytetyn johdannaisen valmistuksen, jota voidaan ostaa tai valmistaa antamalla syanuurihappokloridin reagoida 6-aminoheksaanihapon natriumsuolan kanssa julkaisun EP-B 0 046 139 mukaisesti.

- 25 Triatsiinikarboksylihappo voidaan käyttää myynnissä tavanomaisena tuotteena tai myynnissä tavanomaisen, vesipitoisen tuotteen muodossa. Seuraavissa esimerkeissä käytettiin noin 50 paino-% vettä sisältävää, kiinteätä tuotetta.

Esimerkki 1

- 30 75 g (0,714 mol) dietanoliamiinia sekoitettiin 25 g:n (0,0267 mol) kanssa triatsiinikarboksylihapoa. Useiden tuntien reaktioajan jälkeen lämpötilassa 150-160 °C tislattiin pois 10 g vettä.

Lopullinen happoluku oli 10 mg KOH/g.

Saatiin 90 g kirkasta, keskiviskoosista nestettä.

Esimerkki 2

- 5 75 g:aa (1,230 mol) monoetanoliämiinia sekoitettiin 60 °C:ssa 25 g:n (0,0267 mol) kanssa triatsiinikarboksyylihappoa ja kuumennettiin 140-143 °C:een. 10 tunnin reaktioajan kuluttua tislattiin pois 18 g vettä.

Lopullinen happoluku oli 12 mg KOH/g.

Saatiin valkoinen, kiinteä tuote.

Esimerkki 3

- 10 863 g:aa (9,697 mol; 31,5 mol moolia kohti triatsiinikarboksyylihappoa) 2-amino-1-butanolia sekoitettiin 60 °C:ssa 287 g:n (0,307 mol) kanssa triatsiinikarboksyylihappoa ja kuumennettiin 145 °C:een. 20 tunnin reaktioajan kuluttua tislattiin pois 150 g vettä.

Lopullinen happoluku oli 10 mg KOH/g.

- 15 Saatiin 1000 g kirkasta, matalaviskoosista nestettä.

Esimerkki 4

- 20 375 g:aa (3,571 mol; 26,7 mol moolia kohti triatsiinikarboksyylihappoa) 2-(2'-aminoetoksietanolia) sekoitettiin 60 °C:ssa 125 g:n (0,134 mol) kanssa triatsiinikarboksyylihappoa ja kuumennettiin 145 °C:een. 16 tunnin reaktioajan kuluttua tislattiin pois 73 g vettä.

Lopullinen happoluku oli 7 mg KOH/g.

Saatiin 427 g valkoista, pastamaista tuotetta.

Esimerkki 5

- 25 228 g:aa (2,171 mol; 7,1 mol moolia kohti triatsiinikarboksyylihappoa) 2-(2'-aminoetoksi)etanolia ja 627 g:aa (7,045 mol; 23,1 mol moolia kohti triatsiinikarboksyylihappoa) 2-amino-1-butanolia sekoitettiin 285 g:n (0,304 mol) kanssa triatsiinikarboksyylihappoa ja kuumennettiin 145 °C:een. 16 tunnin reaktioajan kuluttua tislattiin pois 140 g vettä.

Lopullinen happoluku oli 13 mg KOH/g.

Saatiin 1000 g kirkasta, keskiviskoosista nestettä.

Esimerkki 6

- 5 833 g (8,424 mol; 31,5 mol moolia kohti triatsiinikarboksyylihappoa) AMP 90 kuumennettiin 60 °C:een, sekoitettiin 250 g:n (0,267 mol) kanssa triatsiinikarboksyylihappoa ja kuumennettiin 140-145 °C:een. 20 tunnin reaktioajan kuluttua tislattiin pois 240 g vettä.

Lopullinen happoluku oli 15 mg KOH/g.

Saatiin 843 g lähes kirkasta, korkeaviskoosista nestettä.

10 Esimerkki 7

990 g (8,319 mol; 23,6 mol moolia kohti triatsiinikarboksyylihappoa) AEPD kuumennettiin 60 °C:een, sekoitettiin 330 g:n (0,353 mol) kanssa triatsiinikarboksyylihappoa ja kuumennettiin 140-145 °C:een. 16 tunnin reaktioajan kuluttua tislattiin pois 320 g vettä.

- 15 Lopullinen happoluku oli 10 mg KOH/g.

Saatiin 1000 g kirkasta, korkeaviskoosista nestettä.

Esimerkki 8

- 20 375 g (5,000 mol; 37,4 mol moolia kohti triatsiinikarboksyylihappoa) monoisopropanoliamiinia kuumennettiin 60 °C:een, sekoitettiin 125 g:n (0,134 mol) kanssa triatsiinikarboksyylihappoa ja kuumennettiin 140 °C:een. 16 tunnin reaktioajan kuluttua tislattiin pois 74 g vettä.

Lopullinen happoluku oli 12 mg KOH/g.

Saatiin 426 g kirkasta, matalaviskoosista nestettä.

Esimerkki 9

- 25 750 g (5,034 mol; 18,9 mol moolia kohti triatsiinikarboksyylihappoa) trietanoli-amiinia kuumennettiin 60 °C:een, sekoitettiin 250 g:n (0,267 mol) kanssa triatsiinikarboksyylihappoa ja kuumennettiin 140-145 °C:een. 16 tunnin reaktioajan kuluttua tislattiin pois 130 g vettä.

Lopullinen happoluku oli 6 mg KOH/g.

Saatiin 870 g kirkasta, keskiviskoosista nestettä.

Esimerkki 10

1. vaihe

- 5 130 g:n (1,238 mol; 4,8 mol moolia kohti triatsiinikarboksyylihappoa) 2-(2'-aminoetoksi)etanolia ja 370 g:n (4,157 mol; 16,2 mol moolia kohti triatsiinikarboksyylihappoa) 2-amino-1-butanolia annettiin reagoida 190 g:n (0,674 mol; 2,6 mol moolia kohti triatsiinikarboksyylihappoa) kanssa oleiinia 145 °C:ssa. 10 tunnin reaktioajan kuluttua tislattiin pois 12 g vettä.
- 10 Saatiin 678 g nestemäistä tuotetta, jonka happoluku oli 7 mg KOH/g.

2. vaihe

- 678 g vaiheen 1 tuotetta kuumennettiin 60 °C:een ja sekoitettiin 240 g:n (0,256 mol) kanssa triatsiinikarboksyylihappoa ja kuumennettiin 140-150 °C:een. 10 tunnin reaktioajan kuluttua tislattiin pois 138 g vettä.
- 15 Lopullinen happoluku oli 14 mg KOH/g.

Saatiin 780 g kirkasta, keskiviskoosista nestettä.

Esimerkki 11

- 130 g:n (1,238 mol) 2-(2'-aminoetoksi)etanolia, 370 g:n (4,157 mol) 2-amino-1-butanolia, 174 g:n (0,497 mol) sulfonamidokarboksyylihappoa ja 240 g:n (0,256 mol) triatsiinikarboksyylihappoa annettiin reagoida 145 °C:ssa. 12 tunnin reaktioajan kuluttua tislattiin pois 143 g vettä.
- 20

Saatiin 771 g keskiviskoosista, kirkasta, nestemäistä tuotetta, jonka lopullinen happoluku oli 25 mg KOH/g.

Esimerkki 12

- 25 130 g:n (1,238 mol) 2-(2'-aminoetoksi)etanolia, 370 g:n (4,157 mol) 2-amino-1-butanolia, 106 g:n (0,148 mol) eetterikarboksyylihappoa ja 240 g:n (0,256 mol) triatsiinikarboksyylihappoa annettiin reagoida 145 °C:ssa. 13 tunnin reaktioajan kuluttua tislattiin pois 137 g vettä.

Saatiin 709 g kirkasta, keskiviskoosista tuotetta, jonka lopullinen happoluku oli 20 mg KOH/g.

Vertailuesimerkit 1-3 ja esimerkit 13-19

- 5 Joutokosta näin valmistettuja aminoestereitä formuloitiin veden, väärtinäöljyn ja muiden, kuhunkin tapaukseen sopivien lisäaineiden sekä joissakin esimerkeissä fungisidien kanssa seoksia, joista vedellä laimentamalla suhteessa 1:20-1:80 saatiin jäädytysvoiteluaineita.

- Edelleen formuloitiin vertailuesimerkeissä 1 ja 2 seokset ilman biosidejä ja vertailuesimerkissä 3 seos käyttäen boorihappoalkanoliamiinin kondensaatiotuotetta biosidisenä aineena.

Seuraavassa prosentteina annetut tiedot viittaavat aina painoprosentteihin.

Sarakkeessa "Sel." annetut tiedot viittaavat taulukon 1 selityksiin. Samoin taulukossa 1 esitetyt kemikaalit ovat ostamalla saatavia.

Taulukko 1: Selityksiä

- | | | |
|----|---|--|
| 15 | 1 | Mäntyöljytisle, jossa on 25-30 % hartsia (happoluku 155-190) |
| | 2 | a) isononaanihappo |
| | | b) 2,2-dimetyylioktaanihappo |
| | 3 | väärtinäöljy, viskositeetti 22 mm ² /s 40 °C:ssa |
| 20 | 4 | a) reaktiotuote, joka on saatu 1 moolista kloorietikkahappoa sekä 1 moolista teknistä oleyylialkoholia ja 10 moolista etyleenioksidia saadusta kondensaatiotuotteesta (eetterikarboksyylihappo) |
| | | b) reaktiotuote, joka on saatu 1 moolista kloorietikkahappoa sekä 1 moolista C ₉ -C ₁₃ -oksoalkoholia yhdessä 3 moolin kanssa etyleenioksidia ja 2 moolin kanssa propyleenioksidia saadusta kondensaatiotuotteesta (eetterikarboksyylihappo) |
| 25 | 5 | a) tekninen oleyylialkoholi (n. 90-prosenttinen, jodiluku n. 95) |
| | | b) 2-heksyyliidekanoli |
| | 6 | a) kondensaatiotuote 1 moolista oleyylialkoholin ja setyylialkoholin teknistä seosta ja 5 moolista etyleenioksidia |
| 30 | | b) rasva-alkoholipolyglykolieetteri (Emulsogen ^R LP) |
| | 7 | a) kondensaatiotuote 40 paino-osasta dietanoliamiinia ja 60 paino-osasta oleiinia |

- b) kuten a)-kohta, mutta lisäksi 20 % etanoliamiinia, perustuen kondensaatio-
tuotteen ja etanoliamiinin kokonaismäärään
- 8 a) dietyleeniglykoli
b) butyylidiglykoli
- 5 c) butyyliglykoli
- 9 a) natriumpetrolisulfonaatti, jonka molekyylipaino on n. 460
b) natriumalkyylibentsosulfonaatti, jonka molekyylipaino on n. 350
- 10 50 -prosenttinen kaliumhydroksidiliuos
- 11 fungisidinen seos, jossa on
- 10 10 % pyritionin natriumsuolaa
10 % N-(sykloheksyyliatseniumdioksidi)kaliumhydraatti 30-prosentti-
sena vesiliuoksena
10 % propyleeniglykolia
70 % demineralisoitua vettä
- 15 12 kondensaatiotuote 1 moolista boorihappoa 3 moolin kanssa etanoliamiinia
- 13 aryylisulfonamidokarboksyylihappo, jonka molekyylipaino on n. 350 (Hosta-
cor^R H nestemäinen; happopitoisuus noin 90 %, Rest Lösevermittler)

	Vertailuesimerkki 1	Sel.
	7 % rasvahappoja	1
20	2 % sulfonaatteja	9b)
	5 % rasvahappoalkanoliamideita	7b)
	2 % apuaineita	8a)
	1 % apuaineita	10
	83 % värttinäöljyä	3
25	Vertailuesimerkki 2	Sel.
	8 % rasvahappoja	1
	17 % sulfonaatteja	9a)
	4 % rasvahappoalkanoliamideita	7a)
	3 % apuaineita	8c)
30	2 % apuaineita	10
	36 % värttinäöljyä	3
	30 % vettä	
	Vertailuesimerkki 3	Sel.
	20 % boorihappotuotetta	12

	10 % rasvahappoja	1
	10 % rasvahappoalkanoliamideita	7a)
	10 % apuaineita	8b)
	20 % värttinäöljyä	3
5	30 % vettä	

Esimerkki 13 **Sel.**

	25 % esim. 1 tuotetta	
	31 % värttinäöljyä	3
	10 % rasvahappoja	1
10	5 % rasvahappoja	2b)
	4 % eetterikarboksyylihappoja	4b)
	6 % rasva-alkoholeja	5a)
	14 % vettä	
	5 % ionittomia emulgaattoreita	6a)

15 Esimerkki 14 **Sel.**

	25 % esim. 2 tuotetta	
	31 % värttinäöljyä	3
	10 % rasvahappoja	1
	5 % rasvahappoja	2b)
20	4 % eetterikarboksyylihappoja	4b)
	6 % rasva-alkoholeja	5a)
	5 % ionittomia emulgaattoreita	6a)
	14 % vettä	

Esimerkki 15 **Sel.**

25	22 % esim. 3 tuotetta	
	11 % rasvahappoja	2a)
	17 % rasvahappoja	1
	6 % eetterikarboksyylihappoja	4a)
	9 % rasvahappoalkanoliamideita	7a)
30	4 % rasva-alkoholeja	5a)
	22 % värttinäöljyä	3
	8 % vettä	
	1 % fungisidejä	11

	Esimerkki 16	Sel.
	21 % esim. 5 tuotetta	
	21 % rasvahappoja	1
	11 % rasvahappoja	2a)
5	7 % eetterikarboksyylihappoja	4a)
	5 % rasva-alkoholeja	5b)
	20 % värttinäöljyä	3
	13 % vettä	
	2 % fungisidejä	11
10	Esimerkki 17	Sel.
	25 % esim. 7 tuotetta	
	31 % värttinäöljyä	3
	10 % rasvahappoja	1
	3 % rasvahappoja	2a)
15	8 % rasva-alkoholeja	5a)
	5 % ionittomia emulgaattoreita	6a)
	4 % eetterikarboksyylihappoja	4b)
	1 % fungisidejä	11
	13 % vettä	
20	Esimerkki 18	Sel.
	25 % esim. 8 tuotetta	
	31 % värttinäöljyä	3
	10 % rasvahappoja	1
	5 % rasvahappoja	2b)
25	4 % eetterikarboksyylihappoja	4b)
	6 % rasva-alkoholeja	5a)
	5 % ionittomia emulgaattoreita	6a)
	1 % fungisidejä	11
	13 % vettä	
30	Esimerkki 19	Sel.
	19 % esim. 10 tuotetta	
	29 % rasvahappoja	1
	29 % värttinäöljyä	3

	5 % apuaineita	8b)
	3 % ionittomia emulgaattoreita	6b)
	1 % fungisidejä	11
	14 % vettä	
5	Esimerkki 20	Sel.
	23 % esim. 11 tuotetta	
	28 % rasvahappoja	1
	25 % värttinäöljyä	3
	5 % ionittomia emulgaattoreita	6b)
10	2 % rasva-alkoholeja	5b)
	2 % apuaineita	8b)
	1 % fungisidejä	11
	14 % vettä	
	Esimerkki 21	Sel.
15	23 % esim. 12 tuotetta	
	28 % rasvahappoja	1
	1 % rasva-alkoholeja	5a)
	4 % ionittomia emulgaattoreita	6a)
	4 % apuaineita	8b)
20	1 % fungisidejä	11
	27 % värttinäöljyä	3
	12 % vettä	

Mikrobiologinen koemenetelmä

25 Suoritettiin itsekehitetty siirrostuskiertokoe. Sitä varten valmistettiin seuraavat laimennokset vertailuesimerkkien 1-3 ja esimerkkien 26-42 koostumuksista Hampurin vesijohtovedellä: 1,25 %, 2,5 % ja 5,0 % (vastaa: 1:80, 1:40 ja 1:20).

Näytteet siirrostettiin useita kertoja konsentroidulla sekaitiökasvustolla. Itiökasvusto sisälsi bakteereita, hiivoja ja sieniä eri alkuperää olevista juoksevista emulsiosysteemeistä. Niiden kokonaisitiölukumäärä oli n. 10^7 itiötä/ml.

30 Näytteiden siirrostamiseen käytetty sekaitiökasvuston määrä vastasi kuusinkertaisesti DAB 9:n (saksalainen farmakopea) esittämää määrää. Kutakin 100 ml:aa näytettä kohti käytettiin 6 ml itiökasvustoa.

- Näytteet siirrostettiin toistuvasti (korkeintaan 6 siirrostusta) tämän menetelmän mukaan (julkaisun K.H. Wallhäuser; Praxis der Sterilisation-Desinfektion-Konservierung-Keimidentifizierung, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1988 mukaan), kunnes mikrobienvastaista toimintaa ei enää todettu. Keksinnön mu-
 5 kaisesti vastasi 1 siirrostus 3 siirrostuskiertoa DAB-9/Wallhauser-menetelmässä.

Tällä menetelmällä oli seuraavat edut:

1. Käytetään sekaitiökasvustoa, kuten käytännössäkin tapahtuu.
2. Näytteet altistetaan useita kertoja massiiviselle itiökuormalle.
3. Menetelmä on nopea ja siksi teollisuuteen sopiva. Nykyisiin menetelmiin ver-
 rattuna, jotka usein kestävät monia kuukausia, saadaan tulokset korkeintaan 8 vii-
 10 kossa, jos niitä ei tarvitse toistaa.
4. Tuloksista voidaan vetää johtopäätökset käyttöemulsioiden kestoajoista kes-
 kusjärjestelmissä.

- Mikro-organismien vaikutusaika näytteisiin oli n. yksi viikko. Tämän ajan kuluttua
 15 näytteet leivitettiin kussakin tapauksessa kahdelle erityiskasvualustalle ja inkuboi-
 tiin. Lopuksi pesäkkeiden lukumäärä määritettiin mikroskoopin avulla ja siitä määri-
 tettiin itiöiden lukumäärä millilitrassa näytettä. Siirrostuskiertojen lukumäärä, joiden
 jälkeen ensimmäinen itiöhyökkäys on havaittavissa, on esitetty taulukossa 2. Tämä
 on biosidiaktiivisuuden mitta tietyssä näytteessä. Erityisen tehokkaiksi osoittautuivat
 20 esimerkkien 13, 14, 15 tai 18 koostumukset, jotka perustuvat esimerkkeihin 1, 2, 3
 tai 8. Esimerkin 14 koostumuksella on fungisidinen vaikutus jopa ilman pyritionin
 tai sen johdannaisten lisäystä.

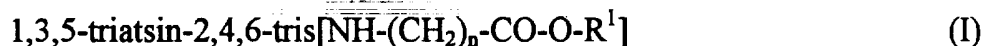
Taulukko 2: Mikrobiologiset kokeet

Laimennus-%	1,25				2,5				5			
Esimerkki	B	H	P	IZ	B	H	P	IZ	B	H	P	IZ
Vert. esimerkki 1									+++	++	0	3
Vert. esimerkki 2									+++	++	0	3
Vert. esimerkki 3									0	0	+++	18
13	+++	+++	0	3	+++	0	++	12	0	0	0	18
14	+++	++	0	9	++	++	0	12	+	0	0	18
15	++	++	0	3	++	++	0	12	0	0	0	18
16	+++	0	0	3	+++	0	+++	9	0	0	0	18
17	++	++	0	3	+	0	0	6	++	+	0	9
18	+++	++	0	6	0	0	0	18	0	0	0	18
19	+++	++	0	3	++	++	0	3	+	+	0	15

- +++ = voimakas hyökkäys - itiöluku/ml $> 10^4$
++ = keskimääräinen hyökkäys - itiöluku 10^3 - 10^4
+ = heikko hyökkäys - itiöluku $< 10^3$
5 0 = ei hyökkäystä
B = bakteerit
H = hiivat
P = sienet
IZ = ensimmäinen itiöhyökkäys x siirrostuskierron jälkeen

Patenttivaatimukset

1. 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksylihappoaminoesterit, **tunnetut** siitä, että niillä on yleinen kaava I



5 jossa

n on luku alueella 4-11 ja

R¹ on jäännös yleisen kaavan II mukaista alkanoliamiinista



jolloin ainakin yksi ryhmistä R² on

- 10 a) hydroksialkyyliiryhmä, jossa on 2-4 hiiliatomia,
 b) hydroksialkyyli-oksialkyleeniryhmä, jossa 4-6 hiiliatomia, tai
 c) dihydroksialkyyliiryhmä, jossa on 3-6 hiiliatomia,

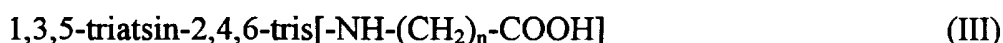
ja kun vähemmällä kuin kolmella R²-ryhmällä on edellä esitetty merkitys, ovat loput ryhmät R² vetyjä, tai yhdellä ryhmistä R² on edellä oleva merkitys ja toinen on al-

15 kyyliiryhmä, jossa on 1-6 hiiliatomia ja kolmas on vety.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen yleisen kaavan I mukaiset 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksylihappoaminoesterit, **tunnetut** siitä, että n on luku 5 ja R¹ on kuten edellä on määritetty.

20 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisen yleisen kaavan mukaiset I 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksylihappoaminoesterit, **tunnetut** siitä, että n on kuten edellä määriteltiin ja jäännös R¹ on johdettu yksinomaan yleisen kaavan II mukaisista primäärisistä tai sekundaarisista alkanoliamiineista.

25 4. Menetelmä ainakin jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaisten 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksylihappoaminoestereiden valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että yleisen kaavan



jossa n on kuten edellä määriteltiin, mukaisten 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksylihappojen annetaan sinänsä tunnetulla tavalla reagoida yleisen kaavan II mukaisten alkanoliamiinien kanssa, joissa R² on kuten edellä määriteltiin.

5. Menetelmä biosidisten tai biostaattisten seosten valmistamiseksi monokarboksyylihappoalkanoliamideista ja patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisista 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksyylihappoaminoestereistä sekä mahdollisesti monokarboksyylihappojen alkanoliammoniumsuoloista ja/tai 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksyylihapoista, tunnettu siitä, että monokarboksyylihappoina käytetään suoraketjuisia tai haarautuneita, tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä rasvahappoja, joissa on 3-22, erityisesti 12-22 hiiliatomia,

eetterikarboksyylihappoja, joilla on yleinen kaava



- 10 jossa R^3 on suoraketjuinen tai haarautunut alkyyli- tai alkenyyli-ryhmä, jossa on 9-18 hiiliatomia,

aryylisulfonamidokarboksyylihappoja, joilla on yleinen kaava



jossa

- 15 R^4 on vety tai metyyli- tai etyyli-ryhmä tai useampi, R^5 on vety tai metyyli-, etyyli-, beeta-syanoetyyli- tai hydroksimetyyli-ryhmä, R^6 on alkyleeniryhmä, jossa on 4-6 hiiliatomia ja ariyli on fenyyli-, naftyyli- tai antrasenyylijäännös,

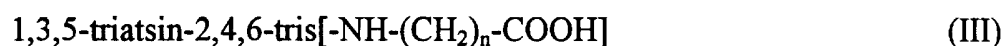
ja/tai alkyylisulfonamidokarboksyylihappoja, joilla on yleinen kaava



- 20 jossa

R^7 on suoraketjuinen tai haarautunut alkyyli-ryhmä, jossa on 12-22 hiiliatomia ja R^8 on vety tai ryhmä $-CH_2-COOH$,

ja näiden sekä yleisen kaavan

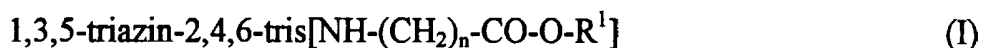


- 25 jossa n on kuten edellä määriteltiin, mukaisten 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliamino-karboksyylihappojen annetaan reagoida yleiskaavan II mukaisten alkanoliamiinien kanssa, joissa R^2 on kuten edellä määriteltiin.

6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään yleisen kaavan II mukaisia primäärisiä alkanoliamiineita tai seosta primäärisistä ja sekundäärisistä alkanoliamiineista, jossa kaavassa R^2 on kuten edellä on määritelty.
7. Ainakin jonkin patenttivaatimuksen 4-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että reaktio suoritetaan lämpötila-alueella 100-180 °C, erityisesti 130-180 °C.
8. Ainakin jonkin patenttivaatimuksen 5-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että moolia kohti 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksyylihappoja reaktiossa käytetään 10-50, erityisesti 10-30 moolia alkanoliamiineita ja 0,5-5 moolia monokarboksyylihappoja.
9. Ainakin jonkin patenttivaatimuksen 5-8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että monokarboksyylihappoina käytetään suoraketjuisia tai haarautuneita, tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä rasvahappoja, joissa on 3-22, erityisesti 12-22 hiiliatomia, joiden annetaan reagoida ensimmäisessä vaiheessa alkanoli-amiinien kanssa, minkä jälkeen lisätään toisessa vaiheessa 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksyylihappoja ja annetaan reaktion tapahtua.
10. Ainakin jonkin patenttivaatimuksen 4-9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että reaktioseoksessa mahdollisesti mukana olevan yleiskaavan II mukaisen ylimääräisen alkanoliamiinin annetaan reagoida pH-arvon säätämiseksi alueelle 4,5-9,5 rasvahappojen kanssa, joissa on 3-22, edullisesti 3-11 hiiliatomia, yleisen kaavan IV mukaisten eetterikarboksyylihappojen ja/tai yleisen kaavan Va tai Vb mukaisten aryyli- tai alkyylisulfonamidokarboksyylihappojen kanssa.
11. Ainakin jonkin patenttivaatimuksen 4-10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että reaktioseokseen lisätään reaktion jälkeen fungisidejä.
12. Ainakin jonkin patenttivaatimuksen 4-11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että fungisidejä lisätään 1 paino-osa 10-100 paino-osaa kohti biosidisessä tai biostaattisessa seoksessa olevia yleisen kaavan I mukaisia 1,3,5-triatsin-2,4,6-tris-alkyyliaminokarboksyylihappoaminoestereitä, joissa R^1 ja n ovat kuten edellä on määritelty.
13. Ainakin jonkin patenttivaatimuksen 4-11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että fungisideinä käytetään pyritonia tai sen johdannaisia ja/tai N-alkyyliidiatseaniumdioksidisuoloja.

Patentkrav

1. 1,3,5-triazin-2,4,6-tris-alkylaminokarboxylsyraaminoestrar, kännetecknade av att de har den allmänna formeln I



5 vari

n är ett tal inom området från 4 till 11 och

R¹ är en rest av en alkanolamin med den allmänna formeln II



vari åtminstone en av grupperna R² är

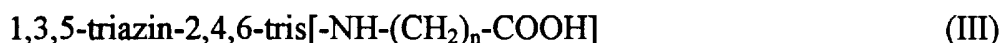
- 10 a) en hydroxialkylgrupp med 2-4 kolatomer,
 b) en hydroxialkyl-oxialkylengrupp med 4-6 kolatomer eller
 c) en dihydroxialkylgrupp med 3-6 kolatomer,

och, när mindre än tre av R²-grupperna har ovanstående betydelse, de övriga grupperna R² är väte, eller en av R²-grupperna har ovannämnda betydelser och den andra
 15 är en alkylgrupp med 1-6 kolatomer och den tredje är väte.

2. 1,3,5-triazin-2,4,6-tris-alkylaminokarboxylsyraaminoestrar, kännetecknade av att n är talet 5 och R¹ har den ovan angivna betydelsen.

3. 1,3,5-triazin-2,4,6-tris-alkylaminokarboxylsyraaminoestrar med den allmänna formeln I enligt patentkrav 1 eller 2, kännetecknade av att n har den ovan angivna
 20 betydelsen och resten R¹ är härledd uteslutande från primära och sekundära alkanolaminer med den allmänna formeln II.

4. Förfarande för framställning av 1,3,5-triazin-2,4,6-tris-alkylaminokarboxylsyraaminoestrar enligt minst ett av patentkraven 1 till 3, kännetecknat av att man omsätter 1,3,5-triazin-2,4,6-tris-alkylaminokarboxylsyror med den allmänna for-
 25 meln



vari n har den ovan angivna betydelsen, på i och för sig känt sätt med alkanolaminer med den allmänna formeln II, vari R² har den ovan angivna betydelsen.

5. Förfarande för framställning av en biocid eller biostatisk blandning av monokarboxylsyraalkanolamider och 1,3,5-triazin-2,4,6-tris-alkylaminokarboxylsyraaminoestrar enligt patentkrav 1 eller 2 samt eventuellt alkanolammoniumsalter av monokarboxylsyror, kännetecknat av att man som monokarboxylsyror använder
- 5 rakkedjiga eller grenade, mättade eller omättade fettsyror med 3-22, i synnerhet 12-22 kolatomer,

eterkarboxylsyror med den allmänna formeln



vari

- 10 R^3 är en rakkedjig eller grenad alkyl- eller alkenylgrupp med 9-18 kolatomer,
- arylsulfonamidokarboxylsyror med den allmänna formeln



vari

- 15 R^4 är väte eller en eller flera metyl- eller etylgrupper, R^5 är väte, en metyl-, etyl-, beta-cyanoetyl- eller hydroximetylgrupp, R^6 är alkylengrupp med 4-6 kolatomer och aryl är en fenyl-, naftyl- eller antracenyrest,

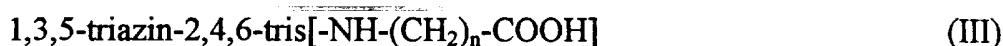
och/eller alkylsulfonamidokarboxylsyror med den allmänna formeln



vari

- 20 R^7 är en rakkedjig eller grenad alkylgrupp med 12-22 kolatomer och R^8 är väte eller gruppen $-CH_2-COOH$,

och omsätter dessa samt 1,3,5-triazin-2,4,6-tris-alkylaminokarboxylsyror med den allmänna formeln



- 25 vari n har den ovan angivna betydelsen, med alkanolaminerna med den allmänna formeln II, vari R^2 har den ovan angivna betydelsen.

6. Förfarande enligt patentkrav 4 eller 5, kännetecknat av att man använder primära alkanolaminer eller blandningar av primära och sekundära alkanolaminer med den allmänna formeln II, vari R^2 har den ovan angivna betydelsen.
7. Förfarande enligt åtminstone ett av patentkraven 4-6, kännetecknat av att man genomför omsättningarna vid en temperatur inom området från 100 till 180 °C, i synnerhet 130 till 180 °C.
8. Förfarande enligt åtminstone ett av patentkraven 5-7, kännetecknat av att man per mol av 1,3,5-triazin-2,4,6-tris-alkylaminokarboxylsyror omsätter 10 till 50, i synnerhet 10 till 30, mol av alkanolaminerna och 0,5 till 5 mol av monokarboxylsyror.
9. Förfarande enligt åtminstone ett av patentkraven 5-8, kännetecknat av att man i ett första steg omsätter de rakkedjiga eller grenade, mättade eller omättade fettsyror med 3-22, i synnerhet 12-22 kolatomer med alkanolaminerna följt av tillsats och omsättning av 1,3,5-triazin-2,4,6-tris-alkylaminokarboxylsyror i ett andra steg.
10. Förfarande enligt åtminstone ett av patentkraven 4-9, kännetecknat av att man omsätter i reaktionsblandningen eventuellt närvarande överskott av alkanolamin med den allmänna formeln II med fettsyror med 3-22, företrädesvis 3-11 kolatomer, eterkarboxylsyror med den allmänna formeln IV och/eller aryl- resp. alkylsulfonamidokarboxylsyror med den allmänna formeln Va resp. Vb, för inställning av ett pH-värde inom området från 4,5 till 9,5.
11. Förfarande enligt åtminstone ett av patentkraven 4-10, kännetecknat av att man till reaktionsblandningen sätter fungicider efter omsättningen.
12. Förfarande enligt åtminstone ett av patentkraven 4-11, kännetecknat av att man tillsätter fungiciderna i en mängd av 1 vikt del per 10-100 vikt delar av de i den biocida respektive biostatiska blandningen närvarande 1,3,5-triazin-2,4,6-tris-alkylaminokarboxylsyraaminoestrarna med den allmänna formeln I, vari R^1 och n har de ovan angivna betydelserna.
13. Förfarande enligt åtminstone ett av patentkraven 4-11, kännetecknat av att man som fungicider använder pyrition eller derivat därav och/eller N-alkyldiazoniumdioxidsalter.