

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 946075 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **946075**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C08G 65/32

C08F 6/14

C11D 1/72

B01F 17/42

D01C 3/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **25.06.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.12.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **23.12.1994**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **25.06.1993** PCT/GB1993/001335
International ansökan - International
application

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

26.06.1992 GB 9213571

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Imperial Chemical Industries PLC, 20 Manchester Square, London W1U 3AN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Carpenter, Neil Michael, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •McGregor, Gordon, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

3 •Wilne, Clive Edward, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Polyoksialkyleeneistä ja substituoituista meripihkahapponhydrideistä johdetut pinta-aktiiviset aineet

Ytaktiva medel härledda från polyoxialkylener och substituerade kärnst ensyraanhydrider

Polyoksialkyleeneistä ja substituoituista meripihkahappoanhydrideistä johdetut pinta-aktiiviset aineet

Tämä keksintö koskee pinta-aktiivisia aineita ja
5 erityisesti uusia pinta-aktiivisia aineita, jotka perustuvat substituoitujen meripihkahappojen johdannaisiin, ja näiden pinta-aktiivisten aineiden erityisiä lopullisia käyttösovellutuksia.

Viime aikoina on esiintynyt lisääntyvää halukkuutta
10 korvata käyttöön vakiintuneet pinta-aktiiviset aineet aineilla, joilla on lisääntynyt biologinen hajoavuus. Käytännössä on kuitenkin hyvin vaikeata keksiä vaihtoehtoja aineille, joilla on erinomainen suorituskyky ja jotka ovat säilyttäneet tärkeän aseman markkinoilla useiden vuosikymmenten ajan.

Patenttijulkaisu EP 0 107 199 B koskee C_{8-12} -alk(en)yyli-substituoitujen meripihkahappojen polyoksi-
leeniglykolihiemistereitä ja niiden suoloja. Nämä aineet
kuvataan anioniaktiivisina pinta-aktiivisina aineina,
20 joilla on erityistä käyttöä happamalla pH-alueella ja jotka ovat kovaa vettä sietäviä.

Tämä keksintö perustuu sellaisten yhdisteiden keksimiseen, jotka voivat olla peräisin alkenyyli-meripihkahappoanhydrideistä ja joilla on erityisesti C_{14-22} -alk(en)-
25 yyliryhmiä, ja/tai funktionaalisten ryhmien substituentit muualla molekyylissä tuottavat aineita, joilla on merkittävästi ja yllättäen erilaisia ominaisuuksia. Erityisesti ne toimivat hyvin ei-ioniaktiivisina pinta-aktiivisina aineina, erityisesti vesipitoisissa järjestelmissä, ja
30 niillä on odottamattomat samepisteominaisuudet osoittaen hyvää suorituskykyä korkeissa lämpötiloissa ja hyvä käyttäytyminen emäksisissä olosuhteissa. Tämän keksinnön pinta-aktiivisillä aineilla on myös hyvät biologista hajoamista koskevat ominaisuudet.

Siten tämä keksintö tuottaa yhdisteen, jolla on kaava (I) tai (II):



5

jossa toinen radikaaleista R ja R¹ on C₆₋₂₂-alkenyylili tai -alkyyli ja toinen on vety;

A on -O- tai -NR⁴-; jossa R⁴ on vety tai C₁₋₆-alkyyli, erityisesti metyyli tai etyyli;

10 n on 2 - 100 (ja koska se on keskiarvo, se voi olla ei-kokonaisluku);

m on 2 tai 3 (ja voi vaihdella pitkin polyoksiakyleeniketjua);

R² on vety tai C₁₋₆-alkyyli;

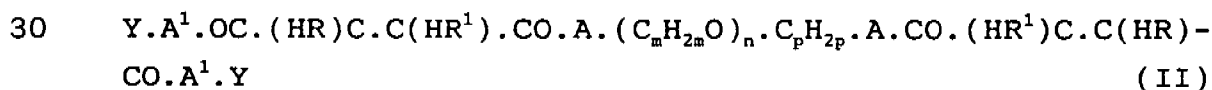
15 A¹ on -O-, -O⁻ tai -NR⁴-, jossa R⁴ on vety tai C₁₋₆-alkyyli, erityisesti metyyli tai etyyli;

siten että, kun A¹ on -O⁻; niin Y on kationi, erityisesti H⁺, ja alkalimetallikationi, erityisesti natrium- tai kaliumkationi, tai ammoniumioni (erityisesti NH₄⁺,
20 amiiniammonium- tai alkanoliainiammoniumioni) ja

kun A¹ on -O- tai -NR⁴-; niin Y on C₁₋₆-alkyyli-ryhmä (R³) tai ryhmä, jolla on kaava (C_mH_{2m}O)_n.R², jossa m, n ja R² ovat toisistaan riippumatta kuten edellä on määritelty;

25 edellyttäen, että kun A on -O- tai A¹ on -O⁻, hiiliatomien kokonaismäärä ryhmissä R, R¹ ja kummassakin tahansa ryhmistä R² ja R³ on vähintään 13 ja toivottavasti se on 13 - 50;

tai

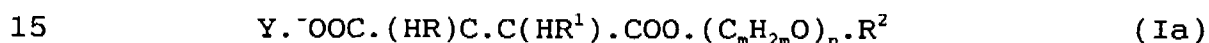


jossa n, m ja kukin radikaaleista R, R¹, A, A¹ ja Y ovat toisistaan riippumatta kuten edellä on määritelty; ja

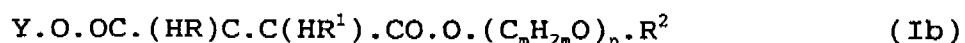
35 p on 2 tai 3.

Määrittelyn mukavuuden vuoksi kaavojen (I) ja (II) mukaisten yhdisteiden vapaat happomuodot on määritelty Y:n avulla H^+ -kationina. Tietysti tämä sisältää vapaan hapon sekä ionisoidun muodon, joka on tyypillisesti vallitsevana suhteellisen emäksisillä pH-alueilla, että ei-ionisoidun muodon, joka on tyypillisesti vallitsevana suhteellisen happamilla pH-alueilla.

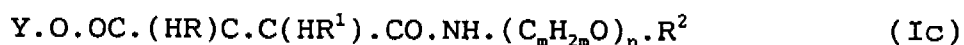
Yleisessä kaavassa (I) A ja A^1 ovat toivottavasti molemmat -O-, molemmat $-NR^4-$, erityisesti -NH-, tai A on $-NR^4-$, erityisesti -NH-, ja A^1 on -O-. Siten kaavan (I) mukaisten yhdisteiden seuraavat erityiset alaryhmät muodostavat keksinnön erityiset näkökohdat (katso myös jäljempänä R ja R^1).



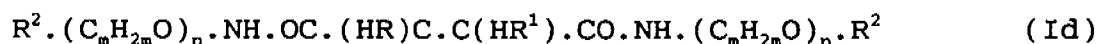
jossa m, n ja R^2 ovat kuten edellä kaavan (I) yhteydessä on määritelty; Y on kationi, kuten edellä on määritelty kaavan (I) yhteydessä; ja toinen radikaaleista R ja R^1 on $C_{14-22}-$, erityisesti C_{14-20} -alkenyyl- tai -alkyyli-ryhmä ja toinen on vety.



jossa m, n ja R^2 ovat kuten edellä kaavan (I) yhteydessä on määritelty; Y on C_{1-6} -alkyyli-ryhmä tai ryhmä, jolla on kaava $(C_mH_{2m}O)_n.R^2$ kuten edellä kaavan (I) yhteydessä on määritelty; ja R ja R^1 ovat kuten edellä kaavan (I) yhteydessä on määritelty, mutta erityisesti toinen radikaaleista R ja R^1 on $C_{14-22}-$, erityisesti C_{14-20} -alkenyyl- tai alkyyli-ryhmä ja toinen on vety.



jossa Y, m, n ja R^2 ovat kuten edellä kaavan (I) yhteydessä on määritelty; ja R ja R^1 ovat kuten edellä on määritelty kaavan (I) yhteydessä, mutta erityisesti toinen radikaaleista R ja R^1 on C_{14-22} -, erityisesti C_{14-20} -alkenyylili- tai -alkyyyliryhmä ja toinen on vety.



jossa m, n ja R^2 ovat kukin toisistaan riippumatta kuten edellä kaavan (I) yhteydessä on määritelty; ja R ja R^1 ovat kuten edellä on kaavan (I) yhteydessä määritelty, mutta erityisesti toinen radikaaleista R ja R^1 on C_{14-22} -, erityisesti C_{14-20} -alkenyylili- tai -alkyyyliryhmä ja toinen on vety.

Yleisen kaavan (II) mukaisia yhdisteitä voidaan pitää polyoksiaalkyleeniosuuden funktionaalisina di(substituoituina sukkinyyli)-johdannaisina. Tavallisesti erilliset ryhmät A ja A^1 ja Y ovat samoja. Toivottavastai kummatkin ryhmät A ovat -O- tai -NR⁴-, erityisesti -NH-, ja kummatkin ryhmät A^1 ovat -O⁻ Y:n ollessa kationi. Samoin alkenyyyliryhmät ryhmässä R ja R^1 ovat tavallisesti samoja.

Kun kaavoissa (I) ja (II) Y on kationi, se on toivottavasti H⁺, alkalimetallikationi tai ammoniumkationi, erityisesti NH₄⁺, amiiniammoniumkationi, kuten tetrametyylliammoniumioni tai alkanoliamiiniammoniumioni, esim. HO.-CH₂CH₂.NH₃⁺; kun Y on C₁₋₆-alkyyyliryhmä, se on erityisesti metyyli-, etyyli- tai (suoraketjuinen tai haaraketjuinen) butyyyliryhmä.

Ryhmä R^2 kaavoissa (I) ja (II) on toivottavasti joko H tai metyyli-, etyyli-, propyyli- tai butyyyliryhmä (mukaan luettuna haaraketjuinen propyyli- ja butyyyliryhmä). Kun R^2 on H, tuotteet pyrkivät olemaan suhteellisesti hydrofiilisempiä ja kun se on alkyyyliryhmä, suhteellisesti vähemmän hydrofiilisiä. Ryhmän R^2 valinta määräytyy yhdisteen haluttujen yleisten ominaisuuksien mukaan.

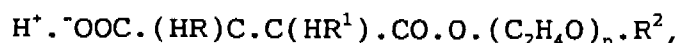
Keksinnön yhdisteisiin sisältyy vähintään yksi polyoksisialkyleeniketju, joka koostuu etyleeniglykolin ja/tai propyleeniglykolin jäännöksistä. Ketju voi olla joko etyleeniglykolijäännösten tai propyleeniglykolijäännösten homopolymeerinen ketju tai lohko- tai satunnaissekapolymeeriketju, joka sisältää sekä etyleeniglykoli- ja propyleeniglykolijäännöksiä. Yhdisteissä, jotka sisältävät useamman kuin yhden polyoksisialkyleeniketjun, ketjut voivat olla samanlaisia tai erilaisia.

Viitaten erityisesti polyoksisialkyleeniketjuun, joka on määritetty ryhmänä $(C_mH_{2m}O)_n$ kaavassa (I) (mukaan luettuna Ia, Ib ja Ic) ja (II). Tämän ryhmän ketjun pituus, so. parametrin n arvo, valitaan yleensä siten, että tuotetaan halutut ominaisuudet aiottuun tuotteeseen. Tyypillisesti kun polyoksisialkyleeniketju on polyetyleeniglykoliketju, sillä on tavallisesti 3 - 50, erityisesti 3 - 35, esim. 10 - 35, etyleeniglykolijäännöstä ja kun se on polyoksi-propyleeniketju, sillä on tavallisesti 10 - 50 ja edullisemmin 12 - 20 propyleeniglykolijäännöstä. Kun ketju on etyleeni- ja propyleeniglykolijäännösten lohko- tai satunnaissekapolymeeri, valittu ketjun pituus vastaa tyypillisesti edellä annettuja vaihtelualueita, mutta numeerisesti etyleeni- ja propyleeniglykolijäännösten osuutta ketjussa. Tietysti polyoksisialkyleeniketjun toistuvan pituuden numeeriset arvot ovat keskimääräisiä arvoja. Kuten on yhteistä polyoksisialkyleeniketjun sisältäville pinta-aktiivisille aineille, mitä pitempi ketju ja mitä suurempi etyleeniglykolijäännösten osuus, sitä hydrofiilisempi on tuote. Mikäli kaavan (II) mukaisissa yhdisteissä pitkin polyoksisialkyleeniketjua m on vakio, niin p on tavallisesti sama kuin m .

Keksinnön mukaisten yhdisteiden joukosta yhdisteet, joissa ryhmä R tai R^1 on C_{14-22} -, erityisesti C_{14-20} - ja hyvin erityisesti C_{14-18} -alkenyyli- tai alkyyliryhmä, ovat erityisen toivottavia. Samoin yhdisteet, joissa ryhmä R tai R^1 on

alkenyyliryhmä, ovat toivotumpia kuin yhdisteet, joissa ryhmä on alkyyli. Yhdisteet, joissa ryhmä R tai R¹ on alkenyyliryhmä, erityisesti C₁₄₋₂₀-alkenyyliryhmä, muodostavat keksinnön erityisen näkökohdan.

5 Tämän keksinnön yhdisteillä ja erityisesti yhdisteillä, joissa ryhmä R tai R¹ on C₁₄₋₂₂-alkenyylitai -alkenyyliryhmä, on ominaisuuksia, jotka ovat täysin odottamatomia siinä, että samepiste pyrkii nousemaan ketjun R tai R¹ kasvavan pituuden myötä, erityisesti kun tämä ketju on
10 alkenyyliketju. Vaihe C₂₂-ketjusta C₁₄-ketjuun on usein erityisen huomattava. Kun ketjun pituus on enemmän kuin C₁₄, samepiste pyrkii laskemaan takaisin jonkin verran, mutta usein se jää merkitsevästi yli kuin yhdisteillä, joiden ketjun pituus on esimerkiksi C₁₂. Tämä suuntaus samepisteen
15 arvossa osoittaa yhdisteiden lisääntyvää vesiliukoisuutta ketjun pituuden lisääntyessä, mikä on täysin odottamatonta ja on vastoin pinta-aktiivisten aineiden osalta aikaisemmin saatua kokemusta. Kuitenkin ketjujen ollessa pitempiä yhdisteet pyrkivät olemaan vähemmän tehokkaita kostutusai-
20 neita, mikä on yhdenmukaista ryhmän R/R¹ lisääntyvästi hydrofobisen luonteen kanssa. Esimerkkinä sarjassa yhdisteitä, joilla on kaava:



25

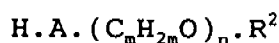
jossa n ja R² ovat, kuten jäljempänä on annettu; niiden yhdisteiden samepisteet (°C), joissa R- ja R¹-ryhmien pituus on vaihtelualueelta 10 - 18; ovat seuraavat:

C-atomeja ryhmässä R/R ¹	8	12	14	16	18
R ² = CH ₃ , n = 7	-	37	70-81	52-53	51-52
R ² = H, n = 8	<5	43	56,5	-	-

5 (Tässä taulukossa yhdisteet, joissa R² = H ja R/R¹-ryhmän ketjun pituus on 12 tai vähemmän, eivät ole tämän keksinnön yhdisteitä).

Olemme olleet kykenemättömiä tekemään selkoa tästä käyttäytymisestä ja mikäli tiedämme, se on ainutlaatuista
 10 pinta-aktiivisissa aineissa. Sillä on huomattavaa käytännöllistä merkitystä siinä mielessä, että vesipitoisissa järjestelmissä pinta-aktiiviset aineet ovat tavallisesti tehokkaimpia sameuspisteessään tai lähellä sitä. Korkeat samepisteet osoittavat aineita, jotka ovat todennäköisesti
 15 tehokkaita verrattain korkeissa lämpötiloissa ja pinta-aktiivisia aineita käytetään usein lämpötiloissa, jotka ovat kohtalaisesti ympäröivää lämpötilaa suurempia. Pitkät ketjut kytkeytyvät lisääntyneeseen öljyliukoisuuteen, joten samepistekäyttäytyminen osoittaa, että parempi öljyliukoisuus kytkeytyy todennäköisesti korkeampiin tehok-
 20 kaisiin lämpötiloihin. Tämä on hyvin käyttökelpoinen ominaisuuksien yhdistelmä. Tämä vaikutus on huomattavampi yhdisteillä, joissa ryhmä R tai R¹ on alkenyyli-ryhmä, erityisesti koska yhdisteillä, joissa se on alkyyli, on yleensä alemmat samepisteet kuin vastaavilla alkenyyli-
 25 yhdisteillä.

Yhdisteitä, joilla on kaava (I), jossa A¹ on -O⁻ ja Y on H⁺, voidaan valmistaa saattamalla alkenyyli- tai alkyyli-
 30 meripihkahappoanhydridi reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on kaava:



(jossa A, m, n ja R² ovat kuten edellä on määritelty).
 35 Reaktio anhydridin ja polyalkyleeniglykolin, polyalkylee-

niglykolimonoalkyylietterin tai vastaavien amiinijohdannais-
naisten kanssa voidaan toteuttaa helposti, käyttäen katalyyttiä tai ilman sitä, saattamalla glykoli- tai amiinijohdannainen kosketukseen alkenyyli- tai alkyylimeripihkahappoanhydridin kanssa. Reaktio tapahtuu tyypillisesti lämpötilassa, joka on alle 200 °C ja jopa alle 100 °C. Reagoivia aineita käytetään yleensä stökiometrisissä osuuksissa tai ainakin suunnilleen stökiometrisessä osuuk-
sissa. Erityisesti kun käytetään stökiometrisiä osuuksia,
lisäpuhdistaminen ei näytä yleensä olevan välttämätöntä,
mutta se voidaan toteuttaa haluttaessa.

Tuote on tyypillisesti isomeerien seos vastaten anhydridin renkaanavautumisreaktion kahta suuntaa. Olemme huomanneet, että alkenyyli- tai alkyyliketjulla näyttää olevan vähäinen steerinen vaikutus isomeerisuhteeseen, isomeerisuhteen ollessa tyypillisesti noin 60:40, pääasiallisen isomeerin saadessa alkunsa nukleofiilisestä hyökkäyksestä, joka kohdistuu anhydridin karbonyyliryhmään, joka on kaukana alkenyyli- tai alkyyliryhmästä.

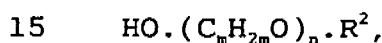
Keksinnön yhdisteitä, joissa Y on erilainen kationi, voidaan valmistaa muodostamalla suola vapaasta haposta ($Y = H^+$). Kun Y on alkalimetalli- tai ammoniumkationi, suolojen muodostaminen tapahtuu suoraan saattamalla yhdisteet reagoimaan vastaavan emäksen, esimerkiksi alkalimetallin, kuten natriumin tai kaliumin, hydroksidin tai karbonaatin, ammoniakkin tai amiinin, kanssa, mukaan luettuna alkanoli-amiinit, kuten etanoliamiini.

Keksinnön yhdisteitä, joissa A^1 on muu kuin $-O^-$, so. Y on muu kuin kationi, voidaan valmistaa vapaasta haposta reaktion avulla. Tyypillisesti muu reaktio käsittää esterin valmistuksen, erityisesti esterin valmistuksen C_{1-6} -tai polyalkyleeniglykolialkyylietterialkoholien kanssa. Yleisesti pitempiketjuiset esterit ja vastaavat amidit voidaan valmistaa estereistä lyhytketjuisten alkoholien kanssa, erityisesti metyyli- tai etyyliestereistä, trans-

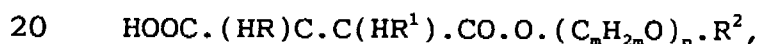
esteröimällä tai amidoimalla vastaavan alkoholin (YOH) tai amiinin (YNH₂) kanssa (kaavoissa Y on kuten edellä on määriteltä). Vapaan hapon esteröinti voidaan toteuttaa tavanomaisella tavalla esimerkiksi käyttäen happokatalyyttiä, joka voi olla rikkihappo, tolueenisulfonihappo tai fosforihappo. Fosforihapot voivat olla erityisen käyttökelpoisia, koska neutraloinnin jälkeen ne voivat olla käyttökelpoinen pesuainekoostumusten aineosa, pesuainekoostumusten sisältäessä tämän keksinnön pinta-aktiivisia aineita.

10 Kaavojen Ia, Ib, Ic ja Id mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa siten seuraavasti:

Ia: saatetaan reagoimaan polyoksyalkyleeniglykoli tai johdannainen, jolla on kaava



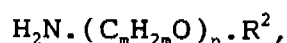
C₁₄₋₂₂-alk(en)yyliimeripihkahappoanhydridin kanssa yhdisteen saamiseksi, jolla on kaava:



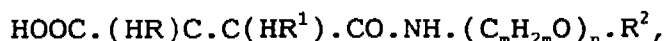
ja (kun Y on muu kuin H) käytetään reaktiota emäksisen aineen kanssa.

Ib: esteröidään yhdiste, jolla on kaava Ia, erityisesti kun Y on H, pienimolekyyllipainoisen alkoholin, erityisesti metanolin, etanolin tai butanolin, kanssa ja sen jälkeen tarvittaessa trans-esteröidään alkoholin YOH kanssa halutun tuotteen saamiseksi.

Ic: saatetaan reagoimaan aminopolyoksyalkyleeniglykoli tai johdannainen, jolla on kaava

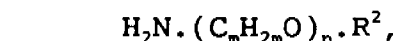


alk(en)yyliimeripihkahappoanhydridin kanssa yhdisteen saamiseksi, jolla on kaava:



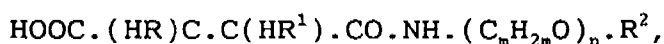
5 ja (kun Y on muu kuin H) käytetään reaktiota emäksisen aineen kanssa.

Id: saatetaan reagoimaan aminopolyoksyalkyleeniglykoli tai johdannainen, jolla on kaava



10

alk(en)yyliimeripihkahappoanhydridin kanssa yhdisteen saamiseksi, jolla on kaava:

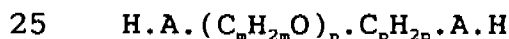


15

ja sen jälkeen esteröidään pienimolekyyllipainoisen alkoholin, erityisesti metanolin tai etanolin, kanssa, minkä jälkeen seuraa amidointireaktio amiinin YNH_2 kanssa halutun tuotteen saamiseksi.

20

Yhdisteitä, joilla on kaava (II), jossa Y on H^+ , voidaan valmistaa saattamalla reagoimaan 2 moolia alk(en)yyliimeripihkahappoanhydridiä yhden moolin kanssa yhdistettä, jolla on kaava:



25

jossa m, n, p ja kumpikin A ovat toisistaan riippumatta kuten edellä on määritelty. Yhdisteitä, joissa Y on muu kationi tai C_{1-6} -alkyyliiryhmä (R^3) tai ryhmä, jolla on kaava
 30 $(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n \cdot \text{R}^2$, jossa m, n ja R^2 ovat toisistaan riippumatta kuten edellä on määritelty, voidaan valmistaa, kuten edellä on kuvattu kaavan (I) mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi.

Keksinnön yhdisteitä voidaan valmistaa käyttäen
 35 muita menetelmiä. Esimerkiksi anhydridi voidaan saattaa

reagoimaan alemman alkoholin kanssa ja tulokseksi saatu puoliesteri voidaan esteröidä polyalkyleeniglykolin tai polyalkyleeniglykoli-alkyylietterin kanssa tai kondensoida alkyleenioksidin kanssa ja haluttaessa tuote voidaan sul-
 5 kea muulla alemmalla alkoholilla. Polyalkyleeniglykoliket-
 jun pituutta voidaan kontrolloida käyttämällä polyalkylee-
 niglykolia tai polyalkyleeniglykoli-alkyylietteriä, joilla
 on kapea moolimassan vaihteluarvo, kun taas jälkimmäinen
 prosessi tuottaa ketjun pituuksien laajan jakautuman.

10 Alkenyyli-meripihkahappoanhydridejä voidaan tuottaa
 saattamalla reagoimaan maleiinihappoanhydridi edullisesti
 olefiinin ylimäärän kanssa, jolloin olefiini sisältää 6 -
 22, erityisesti 14 - 22, hiiliatomia, ylimäärän ollessa
 esimerkiksi 50 - 100 %, lämpötilassa, joka on 150 -
 15 400 °C, edullisesti 180 - 250 °C, ja poistamalla ylimää-
 räisen olefiini esimerkiksi tislaamalla, mikä toteutetaan
 sopivasti tyhjiössä. Katalyytti ei ole tarpeen, mutta on
 edullisempi läsnä kuin hapettumisenestoaine. Nämä anhydry-
 dit ovat hyvin tunnettuja kaupallisia aineita. Alkenyyli-
 20 meripihkahappoanhydrideissä, jotka on valmistettu kuten
 edellä on kuvattu, kaksoisidos on normaalisti 2-asemassa
 alkenyyli-substituentissa.

Tuotteiden valmistamiseksi, joissa ryhmä R tai R¹ on
 alkyyli-ryhmä, joko tyydyttymättömät tuotteet voidaan hyd-
 25 rata tai edullisesti alkenyyli-meripihkahappoanhydridi-
 välituote voidaan hydrata alkenyyli-meripihkahappoanhydridin
 saamiseksi. Tyypillisesti hydraus toteutetaan käyttäen
 hydrauskatalyyttiä, kuten raneynikkeliä tai Pd/C-katalyyt-
 tiä. Voidaan käyttää lämpötilaa, joka on 15 - 100 °C, ja
 30 absoluuttista painetta, joka on 0 - 20 MPa (0 - 200 bar),
 ja haluttaessa läsnä voi olla liuotin. Esimerkiksi hyd-
 rausreaktio käyttäen alkenyyli-meripihkahappoanhydridiä
 voidaan toteuttaa 20 °C:n lämpötilassa käyttäen 5-%:ista
 (paino/paino) Pd/C-katalyyttiä reaktioajan ollessa esimer-
 35 kiksi 6 - 24 tuntia.

On toivottavaa, että keksinnön yhdisteiden R, R¹ -alkyyli- tai alkenyyli-ryhmällä on suora ketju. Kun ketju ei ole suora, on toivottavaa, että sillä on enimmillään yhteensä kaksi ja edullisesti vain yksi haaraketju keskimäärin. Edullisesti koko molekyyli sisältää enimmillään kolme haaraketjua yhteensä kaikissa läsnä olevissa alkyyli- ja alkenyyli-ryhmissä.

Tuotteet voidaan valmistaa helposti vähätuoksuiseksi ja koska polyalkyleeniglykolit ja polyalkyleeniglykoli-alkyylietteri tai niiden amiinijohdannaiset ovat helposti kuljetettavissa, ne voidaan valmistaa paikoissa, jotka ovat kaukana alkyleenioksiditehtaista, jos niitä käytetään lähtöaineina.

Keksinnön mukaisilla yhdisteillä on emulgointiominaisuuksia ja kostutus- ja dispergointikyky. Näihin sisältyvät käyttö öljy-veteen-emulsioissa metallintyöstönesteitä varten perustuen puoliliukoiseen öljyyn ja synteettisiin öljyihin ja raakaöljyn kuljetus- ja polttoainejärjestelmiä varten, pehmittävissä aineissa henkilökohtaista (ihon) hoitoa varten, kotitaloudessa käytettävissä pesuainekoostumuksissa esimerkiksi pyykinpesunesteitä varten; dispersiojauheissa tai orgaanisissa tai epäorgaanisissa jauheissa maaleissa ja päällysteissä (esim. täyteaineissa ja pigmenteissä) ja maatalouskemikaalivalmisteissa (esim. pestisideissä); kostutusaineissa niin kutsutuissa teollisuus- ja laitospuhdistustuotteissa [esim. kaupassa käytettävien kalvojen poistoaineissa (traffic film removers), pullopesuissa].

Tämän keksinnön pinta-aktiivisten aineiden erityisiin lopullisiin käyttösovellutuksiin sisältyvät villanpesu ja invertointiaineina akryyliamidin ja vastaavien tuotteiden valmistuksessa. Nämä sovellutukset kuvataan yksityiskohtaisemmin seuraavassa.

Lampaasta keritty villa sisältää villakuidun lisäksi erilaisia aineita, mukaan luettuna villavahaa. Villa-

vaha on lampaan ihon villaan erittämien rasva-aineiden monimutkainen seos. Villavaha poistetaan villasta ennen villan käyttöä tekstiileissä pesemällä villa vesipitoisella seoksella, joka sisältää pinta-aktiivisia aineita, tyypillisesti kohtalaisen korkeassa lämpötilassa, esim. 40 - 80 °C:ssa, erityisesti 50 - 70 °C:ssa. Tätä menetelmää kutsutaan villanpesuksi. Tutkimuksemme osoittaa, että tämän keksinnön pinta-aktiiviset aineet ovat hyvin tehokkaita villanpesun pinta-aktiivisia aineita, erityisesti säilyttäen hyvin aktiivisuutensa monen pesukierroksen jälkeen, jopa käytettäessä niitä hyvin hienojen kuitujen, esim. merinovillan, pesussa, merinovillan ollessa hyvin hankalaa pestä, koska villarasvan osuus on suhteellisen suuri ja kuitujen käsiteltävä pinta-ala on suuri. Vaikka keksinnön yhdisteen nimenomainen valinta tätä käyttöä varten riippuu erityisistä toimintaolosuhteista, olemme havainneet, että erityisen tehokkaita ovat yhdisteet, joilla on edellä esitetty kaava (Ia), erityisesti kun m on 2, n on 2 - 25, erityisesti 3 - 10 ja R^2 on C_{1-6} -alkyyli-ryhmä, erityisesti metyyli-ryhmä. Tässä sovellutuksessa pinta-aktiivista ainetta käytetään tyypillisesti konsentraation ollessa 0,1 - 5, erityisesti 0,2 - 1,5 g/l.

Siten keksintö sisältää menetelmän villan käsittelemiseksi villavahan poistamiseksi, jolloin menetelmä käsittää villavahaa sisältävän villan pesemisen vesipitoisella seoksella, joka sisältää tehokkaan määrän yhdistettä, jolla on edellä esitetty kaava (I) tai (II), erityisesti yhdistettä, jolla on edellä esitetty kaava (Ia), erityisesti kun m on 2, n on 3 - 10 ja R^2 on C_{1-6} -alkyyli-ryhmä, erityisesti metyyli-ryhmä. Keksintö sisältää myös tällaisten keksinnön yhdisteiden käytön villanpesun pinta-aktiivisinä aineina.

Polymeerien, kuten polyakryyliamidin, valmistus toteutetaan tavallisesti käyttäen emulsiopolymerointia, jossa polymeeri keräätyy vesipitoiseen faasiin (johon se on

liuokoinen). On hyvin tunnettua, että polyakryyliamidit voivat tuottaa vesiliuoksia, joilla on suuri viskositeetti jopa konsentraatioiden ollessa pieniä; tähän perustuu niiden käyttö sakeuttamisaineina ja viskositeetin edistäjinä vesipitoisissa järjestelmissä. Jos vesipitoinen faasi polymeroinnin aikana olisi jatkuva faasi, se tulisi nopeasti hyvin sakeaksi johtaen sekoittamisvaikeuksiin ja tuotteen talteenottovaikeuksiin. Tämän ongelman välttämiseksi vesipitoinen faasi on normaalisti dispergoitu faasi öljyisessä jatkuvassa faasissa, so. vesi-öljyyn-emulsiona, sisältäen emulgointiaineen veden stabiloimiseksi öljyemulsiossa. Öljyisen faasin viskositeetti ei lisäännä polymeroinnin aikana, kuten vesipitoisen faasin, koska polymeeri pysyy vesipitoisessa faasissa. Kuitenkin polymeeria käytetään tyypillisesti vesipitoisissa ympäristöissä, joten jossakin kohdassa emulsio täytyy kääntää vesipitoisen jatkuvan faasin saamiseksi. Tämä tehdään tyypillisesti laimentamalla vesi-öljyyn-emulsio veteen. Tavallisesti pinta-aktiivinen aine, joka edistää tällaista invertointia, lisätään vesi-öljyyn-emulsioon ennen laimentamista veteen. Tutkimuksemme osoittaa, että tämän keksinnön yhdisteet ovat tehokkaita invertointiaineita tällaisia emulsioita varten. Vaikka keksinnön yhdisteen nimenomainen valinta tätä käyttöä varten riippuu erityisistä toimintaolosuhteista, olemme havainneet, että erityisen tehokkaita ovat yhdisteet, joilla on edellä esitetty kaava (Ia), erityisesti kun m on 2, n on 8 - 25, erityisesti 10 - 15, ja kun R^2 on H tai C_{1-6} -alkyyliryhmä, erityisesti metyyli-, etyyli-, propyyli- tai butyyli-ryhmä. Tällaisten emulsioiden invertointiin käytettävän pinta-aktiivisen aineen määrä riippuu emulsiosta, erityisesti disperssin vesipitoisen faasin osuudesta ja polymeerin konsentraatiosta vesipitoisessa faasissa. Yleensä tyypillisiä ovat määrät, jotka ovat 1 - 5 % vesi-öljyyn-emulsiosta.

Siten keksintö sisältää menetelmän polyakryyliamidia vesipitoisessa faasissa sisältävän vesi-öljyyn-emulsion invertoimiseksi, jolloin menetelmässä vesi-öljyyn-emulsioon sisällytetään yhdistettä, jolla on edellä
 5 esitetty kaava (I) tai (II), erityisesti yhdistettä, jolla on edellä esitetty kaava (Ia), erityisesti kun m on 2, n on 8 - 25, erityisesti 10 - 15 ja R^2 on H tai C_{1-6} -alkyyli-ryhmä, erityisesti metyyli-, etyyli-, propyyli- tai butyyli-ryhmä, ja sen jälkeen vesi-öljyyn-emulsio laimennetaan
 10 veteen. Keksinntö käsittää myös keksinnön yhdisteiden käytön polyakryyliamidia sisältävän vesi-öljyyn-emulsion invertointiaineina.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä sisältäen keksinnön yhdisteiden valmistuksen ja ominaisuudet ja niiden lopullisen käytön, erityisesti ne kuvaavat keksinnön
 15 yhdisteiden monipuolisuutta ja käyttökelpoisuutta. Kaikki osat ja prosentit ilmoitetaan painon mukaan, ellei toisin mainita.

Koemenetelmät

20 Samepiste mitattiin ASTM D 2024 - 65 -menetelmän avulla; tulokset ilmoitetaan Celsiusasteina ($^{\circ}\text{C}$).

Kostuminen: Draves-kostuminen määritettiin käyttäen vyyhtikoetta (ASTM D 2281 - 68); tulokset esitetään sekunteina (s) [tai minuutteina (min) - hitaiden kostutusaineiden tapauksessa].
 25

Vaahdon korkeus: Ross Miles - vaahdon korkeus määritettiin ASTM D 1173 - 53 -menetelmän avulla 60°C :n lämpötilassa; tulokset esitetään millimetreinä (mm).

Pintajännitys mitattiin käyttäen 0,1-%:ista (paino/paino) liuosta pisaramenetelmän avulla 23°C :n lämpötilassa; tulokset esitetään mN:eina/m ($1\text{ mN/m} = 1\text{ dyn/cm}$).
 30

Synteesiesimerkit SE1 - SE24

Erilaisia keksinnön yhdisteitä valmistettiin saatamalla reagoimaan stökiometriset määrät alkenyyliimeripihkahappoanhydridiä ja polyetyleeniglykolia (PEG), alkyli-
 35

polyetyleeniglykolieetteriä tai amiinijohdannaista, kuten on esitetty seuraavassa taulukossa 1, kuumentamalla seos noin 100 °C:n lämpötilaan. Näytteet otettiin joka 30. minuutti, kunnes reaktio oli saatu päätökseen määritettynä infrapunaspektroskopian avulla ja/tai seoksen happoarvon avulla.

Valmistettiin vastaavat natriumsuolat lisäämällä NaOH-liuosta happotuotteeseen, kunnes pH-arvo oli noussut arvoon 9. Sitten natriumsuola eristettiin poistamalla seoksesta tai se käytettiin vesiliuoksena.

Vastaavat metyyliesterit valmistettiin lisäämällä rikkihappoa ja metanolia. Metanolia tislattiin koko reaktion ajan sellaisella nopeudella, että tilavuus pidettiin vakiona 2 - 12 tunnin ajan. Sitten lisättiin natriumvetykarbonaattia rikkihapon neutraloimiseksi ja tuote suodattettiin. Muut matalat alkoholiesterit valmistettiin käyttäen vastaavia menetelmiä.

Samanlaisen rakenteen omaavia vertailuaineita valmistettiin myös käyttäen kuvattua yleistä menetelmää, mutta korvaten sopivat lähtöaineet. Nämä on identifioitu etuliitteellä 'C' ennen numeroa.

Yhdisteiden eri ominaisuudet mitattiin ja tulokset esitetään taulukossa 2 jäljempänä. Asian kuvaamiseksi edelleen taulukkoon 2 on sisällytetty kaupallisesti saatavissa oleva nonyyylifenolietoksilaatti (9 moolia EO:a/mooli fenolia), jota osoittaa viite 'NPE'.

Yhdisteen SE1 ominaisuudet ovat seuraavat:

	Pintajännitys (painon mukaan 0,1-%:inen liuos)		
	(Pisaramenetelmä 23 °C:ssa) mN/m		28,4
30	Jähmepiste (°C)		-15
	Viskositeetti (cps/25 °C)		165
	Vaahdon korkeus (mm)	0 min	5 min
	(Ross Miles 60 °C:ssa)	7,5	3
	Tiheys (g/cm ³ 23 °C:ssa)		1,006
35	Kostuminen (Draves - s)		10,5 s
	Samepiste, °C		40 - 53

Taulukko 1

	Esim. nro	Kaava	R/R ¹ (1)	A	A ¹	m	n (2)	R ² (1)	Y (1)
5	SE1	I	14u	-0-	-0-	2	3,7	1	H
	SE2	I	12u	-0-	-0-	2	13,6	H	1
	SE3	II	18u	-NH-	-0-	2	34	-	H
	SE4	II	12u	-0-	-0-	2	18,2	-	H
	SE5	I	12u	-0-	-0-	2	7	1	H
	SE6	I	14u	-0-	-0-	2	7	1	H
10	SE7	I	16u	-0-	-0-	2	7	1	H
	SE8	I	18u	-0-	-0-	2	7	1	H
	C1	I	8u	-0-	-0-	2	8	H	H
	C2	I	12u	-0-	-0-	2	8	H	H
	C3	I	12u	-0-	-0-	2	12	H	H
	SE9	I	14u	-0-	-0-	2	8	H	H
	SE10	I	12u	-0-	-0-	2	4	1	H
	SE11	I	12u	-0-	-0-	2	12	H	4
15	SE12	I	14u	-0-	-0-	2	45	1	H
	SE13	I	14u	-0-	-0-	2	10	4	H
	SE14	I	14u	-0-	-0-	2	12	H	1
	SE15	I	14u	-0-	-0-	2	12	H	4
	SE16	I	16u	-0-	-0-	2	45	1	H
	SE17	I	18u	-0-	-0-	2	17	1	H
	SE18	I	18u	-0-	-0-	2	45	1	H
20	SE19	I	14u	-0-	-0-	2	12	H	H
	SE20	II	12u	-0-	-0-	2	34	-	H
	SE21	II	14u	-0-	-0-	2	34	-	H
	SE22	II	14u	-NH-	-0-	2	34	-	H
	SE23	II	18u	-0-	-0-	2	34	-	H
	SE24	I	14s	-0-	-0-	2	8	H	H
	SE25	I	14s	-0-	-0-	2	12	H	H
25	SE26	I	18s	-0-	-0-	2	12	H	H

¹ Hiiliatomien lukumäärä substituenttiketjussa on annettu; sarakkeessa R/R¹ 'u' osoittaa, että substituentti on alkenyyliiryhmä, 's' osoittaa, että substituentti on alkyyliiryhmä; sarakkeessa R² H = vety ja numero tarkoittaa alkyyliiryhmän pituutta, sarakkeessa Y H tarkoittaa, että Y = H⁺ ja numero tarkoittaa alkyyliketjun pituutta.

² Kokonaislukuarvot n:n osalta voivat olla pyöristettyjä arvoja; kaavan (II) mukaisten yhdisteiden osalta 'n':n arvo tässä taulukossa on n + p kaavassa (II), kuten se on edellä annettu (p = m).

Taulukko 2

5	Esim. nro	Pinta- jänni- tys (mN/m ¹)	Same- piste (°C)	Vaahdon korkeus (mm)		Kastu- minen (s)
				0 min	5 min	
10	SE1	28,4	40-53	7,5	3	10,5
	SE2	30,3		98	87	
	SE3	34,0				
	SE4	31,9	10			55
	SE5	30,2	37			21
	SE6	30,7	70-81			46
	SE7	-	52-53			70
	SE8	-	51-52			>300
15	C1	34	<5			
	C2	33,8	43			
	C2	34,6	54			66
	SE9	35,7	56,5			
	SE10	28,3	21			6,5
	SE11	31,2	78	72	58	
	SE12					
	SE13	28,8	60-65			14
20	SE14					
	SE15					
	SE16		>96			
	SE17		86-87			
	SE18		>96			
	SE19	38,7	66			
	SE20	31,6	63			
	SE21	35,1				
25	SE22	34,1				
	SE23	34,0				
	SE24		43-50			
	SE25		62			
	SE26		74-80			
	NPE	29,9				

Sovellutusesimerkit AE1 - AE4**Esimerkki AE1 - Puolivesipitoiset puhdistusaineet**

Puolivesipitoinen puhdistaminen koskee esimerkiksi metallin, komponenttien puhdistamista liuottimella, mitä
5 seuraa vesihuuhteluvaihe. Tässä sovellutuksessa käytetään usein liuottimia, jotka ovat peräisin terpeeneistä. Pinta-aktiivisia aineita voidaan lisätä liuottimen poistamisen jouduttamiseksi puhdistettavista komponenteista vesihuuhteluvaiheen aikana. Tällaisten pinta-aktiivisten aineiden
10 tai huuhteluapuaaineiden, kuten ne tunnetaan, täytyy täyttää kaksi kriteeriä. Ensiksikin niiden täytyy saada aikaan liuottimen hyvä poistuminen ja niiden täytyy olla liukoisia puhdistusliuottimeen. Toiseksi ne eivät saa stabiloida liuottimen ja veden seoksia estäen siten seoksen tehokkaan
15 erottumisen, mistä on haitallisia seuraamuksia jätteenpoiston kannalta. Aineilla A ja B jäljempänä on halutut pinta-aktiiviset ominaisuudet ollakseen tehokkaita huuhteluapuaaineita puolivesipitoisissa puhdistusvalmisteissa. Ne ovat myös liukoisia terpeeniliuottimiin. Yllättäen kokeet
20 ovat osoittaneet, että niillä on nopea ja tehokkaampi liuottimen ja veden erottuminen verrattuna muihin pinta-aktiivisiin aineisiin, joita käytetään tässä sovellutuksessa.

Seuraavat kokeelliset tiedot osoittavat vaikutusta.
25 Valmistettiin seokset, jotka sisälsivät 0,6 % pinta-aktiivista ainetta, 9,4 % terpeeniliuotinta ja 90 % vettä, ravistamalla 5 kertaa mittaussylinterissä. Seosten annettiin seistä huoneenlämpötilassa 20 tunnin ajan, jona aikana tehtiin faasin erottumistason ajoittainen määrittäminen.
30 Seuraavassa taulukossa esitetään saadut tulokset.

	Pinta-aktiivinen aine	Esiintyminen 20 tunnin kuluttua	Kommentit
5	Ei pinta-akt. ainetta	Molemmat kerrokset kirkkaat	Erottuminen täydellistä 0,5 tunnin kuluttua
	C10-alkoholi 3 EO	Öljy- ja vesikerrokset sameita	Erottuminen epätäydellistä 20 tunnin kuluttua
10	Alkyyylifenoli 4,5 EO	Öljy- ja vesikerrokset hiukan sameita	Erottuminen täydellistä 10 tunnin kuluttua
15	SE10	Öljy- ja vesikerrokset hyvin vähän sameita	Erottuminen täydellistä 12 tunnin kuluttua
	SE1	Hiukan utuisuutta molemmissa kerroksissa	Erottuminen täydellistä 8 tunnin kuluttua
20			

Täydellinen erottuminen tarkoittaa, että öljykerros käsittää 10 % ja vesikerros 90 % kokonaistilavuudesta.

Esimerkki AE2 - Villanpesu

- 25 Pestiin 20 g:n villanäytteet peräkkäin samassa kylvyssä, jossa oli 0,1-%:inen (paino/paino) pinta-aktiivisen aineen liuos vedessä (1 l) 60 °C:n lämpötilassa. Jäljellä oleva rasva viimeisessä pestävässä näytteessä mitattiin sitten uuttamalla orgaanisella liuottimella, tyypillisesti dikloorimetaanilla tai kloroformilla. Tulokset esitetään seuraavassa taulukossa:
- 30

Tuote	Jäljellä oleva rasva, %
"SYNPERONIC" NP9 (**)	1,71
"SYNPERONIC" 87K (*)	2,16
SE1	1,24

5

** Kaupallisesti saatavissa oleva C₁₃₋₁₅-alkoholialkoksilaatti;

* Kaupallisesti saatavissa oleva nonyyllifenolietoksilaatti.

10

Esimerkki AE3 - Villanpesu

Toteutettiin vielä villanpesukokeita käyttäen hienoa merinovillaa (kuitujen halkaisija noin 20 µm) pinta-aktiivisen aineen annoksen ollessa 0,5 g/l vesipitoisessa villanpesuliuoksessa, joka sisälsi 4 paino-% KCl:a (suolan kerääntymisen jäljittelemiseksi villanpesuliuoksen toistuvan käytön aikana). Villanpesu toteutettiin 65 °C:n lämpötilassa villanpesualtaissa ja 50 °C:n lämpötilassa huuhtelualtaissa. Villanpesuliuokset käytettiin uudelleen lukemattomia kertoja ja jäljellä olevan villavahan paino-% villassa kunkin käsittelyn jälkeen huomioitiin ja on annettu taulukossa 3 jäljempänä. SE1:n tuotetta verrattiin neljään muuhun villanpesun pinta-aktiiviseen aineeseen.

Koodi	Tuotteen nimi	Lähde	Kuvaus
25	C3 Lissapol TN450	ICI Australia	nonyyllifenolietoksilaatti
	C4 Lissapol BD20	ICI Australia	biologisesti hajoava villanpesuaine
	C5 Lissapol BD30	ICI Australia	biologisesti hajoava villanpesuaine
30	C6 Softanol 90	Nippon Shokubai	sekundaarinen alkoholietoksilaatti

Taulukko 3

Ajo nro		Pinta-aktiivinen aine				
5		SE1	C3	C4	C5	C6
	1	1,13	0,81	1,08	1,02	0,77
	2	0,96	0,95	1,38	0,87	0,73
	3	0,96	1,22	1,15	0,89	0,86
	4	0,93	1,02	1,10	1,01	0,94
10	5	0,98	1,19	1,74	0,90	1,04
	6	0,93	1,07	1,36	1,12	0,97
	7	0,98	1,02	1,18	1,02	1,19
	8	1,04	1,20	1,76	1,17	1,46

Taulukossa 3 annetut tulokset osoittavat, että tämän keksinnön yhdiste toimii hyvin villanpesuaineena ja osoittaa erityisesti hyvää suorituskyvyn säilymistä verrattuna nykyisiin aineisiin, jopa käsiteltäessä villaa, jonka tiedetään olevan hankala pestä.

Esimerkki AE4

20 Polyakryyliamidiemulsion invertointi

Seuraava seos polymeroitiin kuumentamalla noin 40 °C:n lämpötilassa käyttäen primaarisena emulgointiaineena kaupallisesti saatavissa olevaa polymeerista pinta-aktiivista ainetta, jota myydään kauppanimellä "HYPERMER" 2296.

25	Akryyliamidi	135,0 g
	Akryylihapo	58,0 g
	Deminivesi	179,0 g
	Hiilivetyliuotin (Isopar L)	168,0 g
	Natriumhydroksidi	pH-arvoon 6 saakka
30	Etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA) (5 %)	5,2 g
	Atsobisisobutyronitriili (AIBN)	0,4 g
	Primaarinen emulgointiaine	8 - 12 g

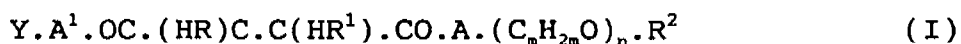
3 % kutakin seuraavassa mainittua pinta-aktiivista ainetta lisättiin invertointiaineena polymeeriemulsionäyteeseen ja seoksen annettiin seistä 2 - 3 päivää. Otettiin emulsionäyte ja tehtiin 1-%:inen seos veteen. Seosta sekoitettiin 2 minuutin ajan, minkä jälkeen viskositeetti mitattiin. Sitten sekoittamista jatkettiin ja 15 minuutin kuluttua viskositeetti mitattiin jälleen. Mitatut viskositeetit olivat seuraavat:

		Viskositeetti (mPa.s)	
10		2 minuutin	15 minuutin
		kuluttua	kuluttua
	"SYNPERONIC" NP9	12 000	26 000
	SE11	11 500	26 000
	SE19	24 000	24 500
15	C3	koaguloitunut	-

Nämä tulokset osoittavat, että SE11 vastaa tavanomaista invertointiainetta "SYNPERONIC" NP9 ja SE19 on parempi ja että yhdiste C3 ei vaikuta tehokkaasti invertointiaineena.

Patenttivaatimukset:

1. Yhdiste, t u n n e t t u siitä, että sillä on
5 kaava (I) tai (II):



jossa toinen radikaaleista R ja R¹ on C₆₋₂₂-alkenyylili
10 tai -alkyyli ja toinen on vety;

A on -O- tai -NR⁴-; jossa R⁴ on vety tai C₁₋₆-alkyyli;
li;

n on 2 - 100;

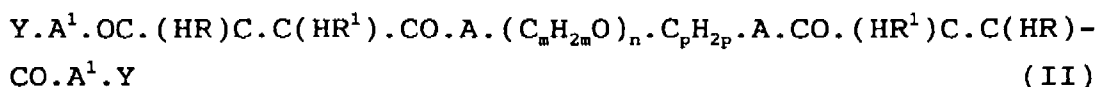
m on 2 tai 3 (ja voi vaihdella pitkin polyoksisalky-
15 leeniketjua);

R² on vety tai C₁₋₆-alkyyli;

A¹ on -O-, -O⁻ tai -NR⁴-, jossa R⁴ on vety tai C₁₋₆-
alkyyli;

siten että, kun A¹ on -O⁻; niin Y on kationi; ja
20 kun A¹ on -O- tai -NR⁴-; niin Y on C₁₋₆-alkyyli-ryhmä
(R³) tai ryhmä, jolla on kaava (C_mH_{2m}O)_n.R², jossa m, n ja R²
ovat toisistaan riippumatta kuten edellä on määritelty;

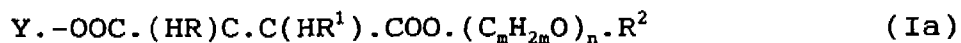
edellyttäen, että kun A on -O- tai A¹ on -O⁻, hii-
liatomien kokonaismäärä ryhmissä R, R¹ ja kummassa tahansa
25 ryhmistä R² ja R³ on vähintään 13; tai



jossa n, m ja kukin radikaaleista R, R¹, A, A¹ ja Y ovat
30 toisistaan riippumatta, kuten edellä on määritelty; ja
p on 2 tai 3.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n -
n e t t u siitä, että toinen radikaaleista R ja R¹ on
35 C₁₄₋₂₂-alkenyylili tai -alkyyli ja toinen on vety.

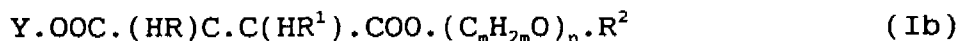
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n -
n e t t u siitä, että sillä on kaava (Ia):



5

jossa m, n ja R^2 ovat kuten patenttivaatimuksessa 1 on mää-
ritelty; Y on kationi ja toinen radikaaleista R ja R^1 on
 C_{14-22} -alkenyylili- tai -alkyyli-ryhmä ja toinen on vety.

10 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n -
n e t t u siitä, että sillä on kaava (Ib):



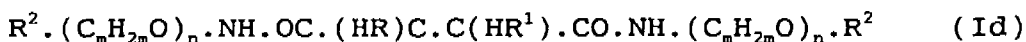
15 jossa R, R^1 , m, n ja R^2 ovat kuten patenttivaatimuksess 1
on määritelty; ja Y on C_{1-6} -alkyyli-ryhmä tai ryhmä, jolla on
kaava $(C_mH_{2m}O)_n.R^2$, jossa m, n ja R^2 ovat toisistaan riippu-
matta kuten patenttivaatimuksessa 1 on määritelty.

20 5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n -
n e t t u siitä, että sillä on kaava (Ic):



jossa R, R^1 , m, n ja R^2 ovat kuten patenttivaatimuksessa 1
on määritelty ja Y on kationi.

25 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n -
n e t t u siitä, että sillä on kaava (Id):



30 jossa R ja R^1 ja m, n ja R^2 ovat kukin toisistaan
riippumatta kuten patenttivaatimuksessa 1 on määritelty.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 4 - 6 mukai-
nen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että toinen radika-
aleista R ja R^1 on C_{14-22} -alkenyyliryhmä ja toinen on vety.

35 8. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 7 mukai-
nen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että

m on 2;

p, mikäli läsnä, on 2;

n on 3 - 50 ja

Y on kationi, H^+ , alkalimetallikationi tai ammonium-
5 kationi, tai metyyli-, etyyli- tai butyyyliryhmä.

9. Menetelmä villan käsittelymiseksi villavahan
poistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että pestään vil-
lavahaa sisältävä villa vesipitoisella seoksella, joka
sisältää tehokkaan määrän kaavan (I) tai (II) mukaista
10 yhdistettä, kuten se on määritelty missä tahansa patentti-
vaatimuksista 1 - 8.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että yhdiste on yhdiste, jolla on
kaava (Ia), jossa m on 2, n on 3 - 10 ja R^2 on C_{1-6} -alkyyli-
15 ryhmä.

11. Menetelmä polyakryyliamidia vesipitoisessa faa-
sissa sisältävän vesi-öljyyn-emulsion invertoimiseksi,
t u n n e t t u siitä, että vesi-öljyyn-emulsioon sisäl-
lytetään kaavan (I) tai (II) mukaista yhdistettä, kuten se
20 on määritelty missä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 8,
ja sen jälkeen laimennetaan vesi-öljyyn-emulsio veteen sen
invertoimiseksi.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että yhdiste on yhdiste, jolla on
25 kaava (Ia), jossa m on 2, n on 8 - 25 ja R^2 on H tai C_{1-6} -
alkyyyliryhmä.

13. Yhdiste, t u n n e t t u siitä, että sillä on
kaava (I) tai (II):



jossa toinen radikaaleista R ja R^1 on suoraketjuinen C_{6-22} -
alkenyylili tai -alkyyli ja toinen on vety;

A on -O- tai -NR⁴-; jossa R^4 on vety tai C_{1-6} -alkyy-
35 li;

n on 2 - 100;

m on 2 tai 3 (ja voi vaihdella pitkin polyoksoalky-
leeniketjua);

R^2 on vety tai C_{1-6} -alkyyli;

A^1 on -O-, $-O^-$ tai $-NR^4-$, jossa R^4 on vety tai C_{1-6} -
5 alkyyli;

siten että, kun A^1 on $-O^-$; niin Y on kationi; ja

kun A^1 on -O- tai $-NR^4-$; niin Y on C_{1-6} -alkyyli-ryhmä
(R^3) tai ryhmä, jolla on kaava $(C_mH_{2m}O)_n \cdot R^2$, jossa m, n ja R^2
ovat toisistaan riippumatta kuten edellä on määritelty;

10 edellyttäen, että kun A on -O- tai A^1 on $-O^-$, hiili-
atomien kokonaismäärä ryhmissä R, R^1 ja kummassa tahansa
ryhmistä R^2 ja R^3 on vähintään 13; tai

Y. A^1 .OC.(HR)C.C(HR¹).CO.A.(C_mH_{2m}O)_n.C_pH_{2p}.A.CO.(HR¹)C.C(HR)-
15 CO. A^1 .Y (II)

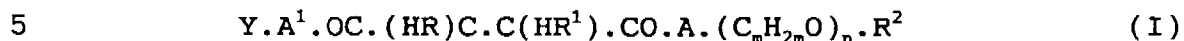
jossa n, m ja kukin radikaaleista R, R^1 , A, A^1 ja Y ovat
toisistaan riippumatta, kuten edellä on määritelty; ja

p on 2 tai 3.

20 14. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 8 mu-
kainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että toinen radi-
kaaleista R ja R^1 on suoraketjuinen C_{6-22} -alkenyyli- tai
-alkyyli ja toinen on vety.

Patentkrav:

1. En förening med formeln (I) eller (II):



vari en av R och R^1 är C_{6-22} -alkenyl eller -alkyl och den andra är väte;

A är -O- eller -NR⁴-, vari R^4 är väte eller C_{1-6} -alkyl;

10 n är 2 - 100;

m är 2 eller 3 (och kan variera längs polyoxialkylenkedjan);

R^2 är väte eller C_{1-6} -alkyl;

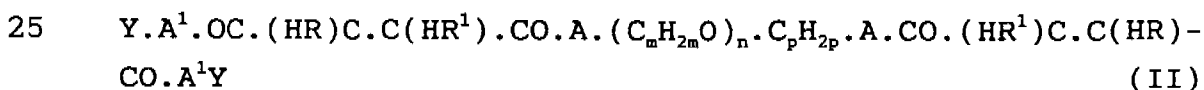
15 A^1 är -O-, -O⁻ eller -NR⁴-, vari R^4 är väte eller C_{1-6} -alkyl;

så att

när A^1 är -O⁻ så är Y en katjon; och

20 när A^1 är -O- eller -NR⁴-; så är Y en C_{1-6} -alkylgrupp (R^3) eller en grupp med formeln $(C_mH_{2m}O)_n.R^2$, vari m, n och R^2 är oberoende såsom ovan har definierats;

förutsatt, att när A är -O- eller A^1 är -O⁻ kolatomernas totala mängd i grupperna R, R^1 och i vilka som helst grupperna R^2 och R^3 , är minst 13; eller

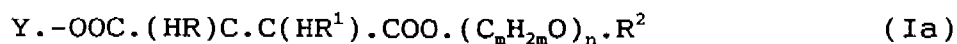


vari n, m och var och en av R, R^1 , A, A^1 och Y är oberoende såsom ovan har definierats; och

30 p är 2 eller 3.

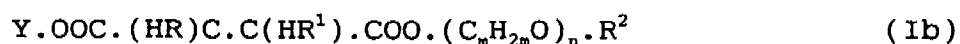
2. En förening enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d av, att en av R och R^1 är C_{14-22} -alkenyl eller -alkyl och den andra är väte.

3. En förening enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d av, att den har formeln (Ia):



vari m, n och R^2 är som har definierats i patentkravet 1;
Y är en katjon och en av R och R^1 är C_{14-22} -alkenyl- eller
5 -alkylgrupp och den andra är väte.

4. En förening enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d av, att den har formeln (Ib):

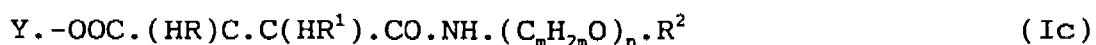


10

vari R, R^1 , m, n och R^2 är såsom har definierats i patent-
kravet 1; och Y är en C_{1-6} -alkylgrupp eller en grupp med
formeln $(C_mH_{2m}O)_n.R^2$, vari m, n och R^2 är oberoende såsom
har definierats i patentkravet 1.

15

5. En förening enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d av, att den har formeln (Ic):

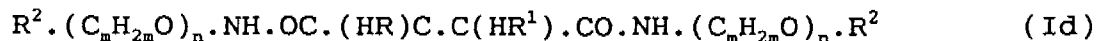


20

vari R, R^1 , m, n och R^2 är såsom har definierats i patent-
kravet 1 och Y är en katjon.

6. En förening enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d av, att den har formeln (Id):

25



vari R och R^1 och varje m, n och R^2 är oberoende såsom har
definierats i patentkravet 1.

7. En förening enligt vilket som helst av patent-
30 kraven 4 - 6, k ä n n e t e c k n a d av, att en av R
och R^1 är en C_{14-22} -alkenylgrupp och den andra är väte.

8. En förening enligt vilket som helst av patent-
kraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d av, att
m är 2;

35

p, om närvarande, är 2;

n är 3 - 50 och

Y är en katjon, H^+ , en alkalimetallkatjon eller en ammoniumkatjon eller metyl-, etyl- eller butylgrupp.

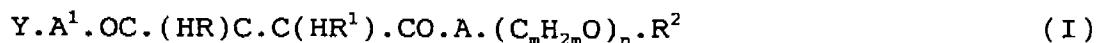
9. Ett förfarande för att behandla ull för att avlägsna ullvax, k ä n n e t e c k n a t av, att man tvättar ullet som innehåller ullvax med en vattenhaltig blandning som innehåller en effektiv mängd av en förening med formeln (I) eller (II) enligt vilket som helst av patentkraven 1 - 8.

10. Ett förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t av, att föreningen är en förening med formeln (Ia) vari m är 2, n är 3 - 10 och R^2 är C_{1-6} -alkylgrupp.

11. Ett förfarande för inverteringen av vatten-olja-emulsion innehållande polyakrylamid i vattenhaltiga fasen, k ä n n e t e c k n a t därav, att den vatten-olja-emulsionen innehåller en förening med formeln (I) eller (II) såsom har definierats i vilket som helst av patentkraven 1 - 8, och senare späder man ut vatten-olja-emulsionen i vatten för att invertera den.

12. Ett förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t av, att föreningen är en förening med formeln (Ia), vari m är 2, n är 8 - 25 och R^2 är H eller en C_{1-6} -alkylgrupp.

13. En förening, k ä n n e t e c k n a d av, att den har formeln (I) eller (II):



vari en av R och R^1 är en oförgrenad C_{6-22} -alkenyl eller -alkyl och den andra är väte;

A är -O- eller -NR⁴-, vari R^4 är väte eller C_{1-6} -alkyl;

n är 2 - 100;

m är 2 eller 3 (och kan variera längs polyoxialkylenkedjan);

R^2 är väte eller C_{1-6} -alkyl;

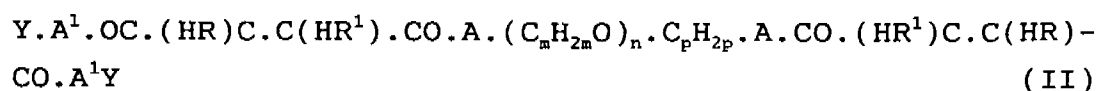
A^1 är $-O-$, $-O^-$ eller $-NR^4-$, vari R^4 är väte eller C_{1-6} -alkyl;

så att

när A^1 är $-O^-$ så är Y en katjon; och

- 5 när A^1 är $-O-$ eller $-NR^4-$; så är Y en C_{1-6} -alkylgrupp (R^3) eller en grupp med formeln $(C_mH_{2m}O)_n \cdot R^2$, vari m, n och R^2 är oberoende såsom ovan har definierats;

- förutsatt, att när A är $-O-$ eller A^1 är $-O^-$ kolatomernas totala mängd i grupperna R, R^1 och i vilka som helst grupperna R^2 och R^3 , är minst 13; eller
- 10



- 15 vari n, m och var och en av R, R^1 , A, A^1 och Y är oberoende såsom ovan har definierats; och p är 2 eller 3.

14. En förening enligt vilket som helst av patentkraven 1 - 8, k ä n n e t e c k n a d av, att en av R och R^1 är en oförgrenad C_{6-22} -alkenyl eller -alkyl och den andra är väte.
- 20

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI _____

CH _____

DE -A-3136213, CCG 45/32

DK _____

FR _____

GB -A-2131820, BOIF 17/44

NO _____

SE _____

US _____

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

EP _____

WO _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

24/10-00

L. Helge

Allekirjoitus