

(19) DANMARK

(11) DK 174281 B1



(12) PATENTSKRIFT

Patent- og
Varemærkestyrelsen

- (51) Int.Cl.: **C 08 B 37/00**
(21) Patentansøgning nr: **PA 1988 01082**
(22) Indleveringsdag: **1988-03-01**
(24) Løbedag: **1988-03-01**
(41) Alm. tilgængelig: **1988-09-03**
(45) Patentets meddelelse bkg. den: **2002-11-11**
(30) Prioritet: **1987-03-02 US 020876**
- (73) Patenthaver: **Rhodia Inc., Prospect Plains Road, Cranbury, NJ 08512, USA**
(72) Opfinder: **George M. Zody, 3037 Cabinwood Drive, Louisville, Kentucky 40220, USA**
Michael E. Morgan, 7316 Six Mile Lane 42, Louisville, Kentucky 40220, USA
- (74) Fuldmægtig: **Chas. Hude A/S, H.C. Andersens Boulevard 33, 1780 København V, Danmark**
-

(54) Benævnelse: **Poly(alkylethere) af polygalactomannaner.**

(56) Fremdragne publikationer:
US A 3723408
US A 4169945

(57) Sammendrag:

Alkylethere af polygalactomannaner, hvori alkylgrupperne indeholder 1 til 4 carbonatomer, bliver yderligere modificeret med langkædede alifatiske epoxider, hvori de lange kæder indeholder 8 til ca. 28 carbonatomer. De resulterende deriverede polygalactomannaner er særligt anvendelige som fortykkelsesmidler til vandige systemer.

Opfindelsen angår poly(alkylethere) af polygalactomannaner.

Polygalactomannaner og deres derivater er kendte materialer, der har mange anvendelser som fortykkelsesmidler i vandige systemer.

5 Polygalactomannanerne er polysaccharider, der principielt består af galactose- og mannose-enheder, og de findes sædvanligvis i endospermerne af leguminøse frø, såsom guar, johannesbrød, gleditsia, flammentræ og lignende. For eksempel består guar hovedsageligt af en galactomannan, der i det væsentlige er en ligekædet mannan med forgreninger af en enkelt galactoseenhed. Forholdet mellem galactose og mannose i den guar-polymere er 1:2.

Johannesbrød er en polygalactomannan med lignende molekylstruktur, hvor forholdet mellem galactose og mannose er 1:4. Guar og johannesbrød er de foretrukne kilder for polygalactomannaner, hovedsageligt på grund af deres kommercielle tilgængelighed.

Hydroxyalkyl-galactomannaner fremstilles ved at omsætte sådanne materialer som guar og johannesbrød med et alkylenoxid, der indeholder mindst to og fortrinsvis tre eller flere carbonatomer, som beskrevet i US-patentskrift nr. 3 483 121. Galactomannaner består, som anført i det foregående, af enheder af galactose- og mannose-sukkerenheder, som hver indeholder gennemsnitligt tre reaktive hydroxylgrupper. Disse reagerer med alkylenoxiderne til fremstilling af en hydroxyalkylether af materialet. Hver enhed af alkylenoxid, der er tilsat til galactomannanen, tilfører på sin side en ny hydroxylgruppe, der i sig selv er reaktiv. Teoretisk er der ingen grænse for den mængde af alkylenoxid, der kan adderes til galactomannanerne. I praksis er en molekylær substitution (M.S.) på ca. 4 til 5 en generel øvre grænse.

Estere af hydroxyalkylethere af polygalactomannaner er beskrevet i US-patentskrift nr. 2 523 708.

5

Modificerede ikke-ioniske celluloseethere er beskrevet i US-patentskrift nr. 4 228 277. De celluloseethere, der er beskrevet i dette patentskrift, er ikke-ioniske celluloseethere, der udviser en grad af ikke-ionisk substitution, der er valgt blandt methyl, hydroxyethyl og hydroxypropyl, og som er tilstrækkelig til at bibringe dem vandopløselighed, og som derpå yderligere substitueres med et carbonhydrid-radikal, der har ca. 10 til 24 carbonatomer, i en mængde mellem ca. 0,2 vægtprocent og den mængde, der bevirker, at celluloseetherne opnår en vandopløselighed, der er mindre end 1 vægtprocent.

15 Fra US-patentskrift nr. 3 723 408 kendes hydroxyalkylethere af polygalactomannaner, som yderligere er substitueret med carboxyalkylgrupper. Fra dette skrift kendes dog ingen beskrivelse eller blot antydning af hydroxyalkylethere af polygalactomannaner, der yderligere er substitueret med en C₈-C₂₈-alkylgruppe, en β-hydroxy-C₈-C₂₈-alkylgruppe eller en 1-hydroxy-3-(C₅-C₂₅-alkoxy)propylgruppe.

Fra US-patentskrift nr. 4 169 495 kendes polygalactomannanethere. Fra dette skrift kendes imidlertid for det første ingen beskrivelse eller antydning af et dobbelt derivat af polygalactomannaner, det vil sige polygalactomannaner, som både indeholder en kortkædet gruppe og en langkædet gruppe, og for det andet er der ingen beskrivelse eller antydning af, at
5 polygalactomannanetheren skulle indeholde en hydroxyalkylgruppe.

Opfindelsen angår polygalactomannaner med både hydrofile og hydrofobe substituentter.

Poly(alkyletheren) af polygalactomannaner ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Forbindelserne ifølge opfindelsen er effektive fortykkelsesmidler til vandige systemer,
10 enten alene eller i kombination med et overfladeaktivt middel.

De alkylethere af polygalactomannaner, som først dannes ifølge opfindelsen, er methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, hydroxyethyl-, hydroxypropyl- og hydroxybutyl-etherne af polygalactomannaner. Sådanne alkylethere kan fremstilles ved at dispergere en polygalactomannan som et pulver i et organisk solvent, der i det væsentlige er inert, og

som under reaktionsbetingelserne praktisk talt ikke reagerer med alkylhalogenider og alkyleneoxider, og som yderligere er i det mindste partielt vandblandbare. Det dispergerede pulver bliver derpå blandet med et vandigt
5 alkalisk materiale, såsom en opløsning af et alkalimetallhydroxid, og efter kort tids forløb tilsætter man til blandingen et lavere alkylhalogenid eller alkyleneoxid, fx methylchlorid, ethylbromid, ethyleneoxid, propyleneoxid eller butykenoxid. Reaktionen kan gennemføres ved
10 forhøjede temperaturer og/eller under tryk. Når reaktionen er afsluttet, udvindes den hydroxyalkylerede polygalactomannan ved filtrering.

Alkylethere af polygalactomannaner kan også fremstilles ved at omsætte guar med et alkylhalogenid eller et alkyleneoxid. Der fremkommer guar-fraktioner efter fjernelse af skallerne og kimene fra guar-frø. Guar-fraktionerne blandes med en mængde af vand og alkali, der er tilstrækkelig til at kvælde fraktionerne, men som er utilstrækkelig til at danne en gel. Alkylhalogenidet
15 eller alkyleneoxidet bliver derpå tilsat, og reaktionen gennemføres under omrøring, sædvanligvis i et sådant apparat som en båndblader. Når reaktionen er afsluttet, bliver guar-reaktionsproduktet, der stadig foreligger i partikelform, vasket for at fjerne overskud af
20 alkali eller salt, der er dannet ved reaktionen. Det hydroxylerede guar bliver derpå tørret på en tromletørret til et fugtighedsindhold under 10% og bliver derpå omdannet til flageform i en hammermølle.

De alkylethere af polygalactomannaner, der er anvendelige ved opfindelsen, har en M.S. (molekylær substitution) af ca. 0,5 til ca. 1,5. Det foretrukne materiale til anvendelse ved opfindelsen er methyl-guar, hydroxyethyl-guar og hydroxypropyl-guar, hvorved hydroxypropyl-guar, der har en M.S. af 0,6 til 1,2, er det mest
35 foretrukne.

Forbindelserne ifølge opfindelsen fremstilles ved at om-
sætte alkylethere af polygalactomanna med en langkædet
alifatisk epoxyforbindelse, der indeholder fra ca. 8
til ca. 28 carbonatomer, eller et alkylhalogenid, der
5 indeholder ca. 8 til ca. 28 carbonatomer i alkylgruppen.
Eksempler på sådanne epoxyforbindelser er 1,2-epoxy-
octan, 1,2-epoxydodecan, 1,2-epoxyhexadecan, 1,2-epoxy-
tetracosan og lignende. Andre langkædede epoxyforbin-
delser er glycidylethere af alifatiske alkoholer, hvori
10 de alifatiske alkoholer indeholder ca. 5 til ca. 25
carbonatomer. Eksempler på sådanne glycidylethere er
glycidyletherne af amylalkohol, hexanol, octanol, lau-
rylalkohol, stearylalkohol, lignocerylalkohol og lig-
nende. Eksempler på anvendelige halogenider er octyl-
15 chlorid, decylbromid, dodecyljodin, hexadecylbromid og
lignende.

Reaktionen mellem de langkædede forbindelser og alkyl-
etheren af polygalactomannanen gennemføres i et solvent
under alkalisk katalyse. Solventet må være af en sådan
20 art, at det kvælder, og at det fortrinsvis ikke opløser
hydroxyalkyletheren, og det må være blandbart med den
langkædede forbindelse. Ved at anvende et sådant sol-
vent kan den langkædede forbindelse opnå grundig kon-
takt med polygalactomannanen, således at alkyleringsre-
25 aktionen kan finde sted. Solventet må også være i stand
til at absorbere en vis mængde vand, i det mindst ca.
10 vægtprocent op til ca. 50 vægtprocent, baseret på væg-
ten af det totale system, fordi reaktionen ikke gennem-
føres under helt vandfri betingelser. Eksempler på pas-
30 sende solventer er methanol, ethanol, isopropanol. di-
methylformamid og bis(2-methoxyethyl)ether. De foretruk-
ne solventer er methanol og isopropanol.

De alkaliske katalysatorer, der anvendes ifølgeopfindel-
sen, er natriumhydroxid og kaliumhydroxid. En sådan ka-
35 talysator anvendes generelt som en alkoholisk opløsning,

skønt den kan anvendes i den faste tilstand.

Reaktionen mellem alkyl-polygalactomannanen og den langkædede forbindelse gennemføres under i det væsentlige vandfrie betingelser, men ikke under helt vandfrie betingelser. Den alkyl-polygalactomannan, der anvendes ifølge opfindelsen, vil indeholde ca. 5 til ca. 15 vægtprocent vand, baseret på den totale vægt af polygalactomannanen og vand. De alkaliske katalysatorer kan også indeholde en lille mængde vand. Det foretrækkes, at vandindholdet ved reaktionen skal være mindre end ca. 10 vægtprocent, baseret på den totale vægt af solvent, katalysator og polygalactomannan.

Ved fremstillingen af materialerne ifølge opfindelsen anvendes den alkaliske katalysator i en mængde af ca. 0,5 til ca. 5 vægtprocent, baseret på vægten af polygalactomannanen, og fortrinsvis i en mængde af ca. 1 til ca. 3%. Når man anvender alkylhalogenider som alkyleringsmiddel, anvendes den alkaliske katalysator i en mængde, der er ækvivalent med halogenidet i alkylhalogenidet, og fortrinsvis i et overskud af ca. 10 vægtprocent i forhold til den ækvivalente mængde.

Den mængde solvent, der anvendes ved fremstillingen af materialet ifølge opfindelsen, vil være den mængde, der muliggør, at reaktanterne kan omrøres. Denne mængde vil generelt være en mængde, der i det mindste er lig med vægten af polygalactomannanen, og som fortrinsvis er mindst ca. 2 gange så stor som vægten af polygalactomannanen. Fra et teoretisk synspunkt er der ikke nogen øvre grænse for den mængde solvent, der kan anvendes. Fra et praktisk synspunkt anvender man dog sædvanligvis ikke mere end ca. 5 gange vægten af polygalactomannanen.

M.S. af det langkædede derivat ifølgeopfindelsen er ca. 0,001 til ca. 0,2, og fortrinsvis ca. 0,005 til ca. 0,10.

Disse M.S. værdier fremkommer ved at omsætte polygalactomannanen med ca. 0,1 til ca. 10 vægtprocent af den langkædede epoxyforbindelse og fortrinsvis fra ca. 1 til ca. 5 vægtprocent.

5 Reaktionen til fremstilling af materialerne ifølge opfindelsen gennemføres ved at dispergere den alkylerede polygalactomannan i solventet, fulgt af tilsætningen af den langkædede forbindelse. Reaktionsbeholderen skylles med en inert gas, før man tilsætter den alkaliske
10 katalysator. Man lader et tidsrum hengå, der er tilstrækkeligt lang til at lade polygalactomannanen kvælde. Generelt vil et sådant tidsrum være ca. 5 minutter til ca. 1 time. Den alkaliske katalysator, der sædvanligvis er opløst i en alkohol, tilsættes derpå, og reaktionen gennemføres i et tidsrum af ca. 1 til ca. 5 ti-
15 mer. Reaktionen gennemføres ved stuetemperatur op til ca. 80°C, og fortrinsvis ved ca. 55 til ca. 75°C. Når reaktionen er afsluttet, udvindes produktet ved filtrering. Det vaskes for at fjerne ikke-omsatte komponenter, og derpå bliver det filtreret og tørret.
20

Ved de betingelser, under hvilke den langkædede alkyleringsreaktion gennemføres ved opfindelsen, reagerer ikke deriverede polygalactomannaner, dvs. guar eller johannesbrød, ikke med det langkædede alkylhalogenid eller
25 epoxyforbindelse. For at reaktionen skal finde sted, må polygalactomannanen først alkyleres med et kortkædet alkylhalogenid eller alkyleneoxid.

Viskositeten af vandige opløsninger af forbindelserne ifølge opfindelsen forbedres ved tilsætning af anioniske eller ikke-ioniske overfladeaktive midler. Viskositeten forøges ved tilsætning af meget små mængder af
30 overfladeaktivt middel, dvs. en dråbe overfladeaktivt middel i 400 ml af en 0,5 vægtprocent vandig opløsning af guaren eller johannesbrødet. Generelt anvender man

ca. 10 ppm overfladeaktivt middel op til ca. 1 vægtprocent overfladeaktivt middel, baseret på vægten af den vandige opløsning. Fortrinsvis anvender man ca. 0,01 til ca. 0,2 vægtprocent.

5 Man kan anvende ethvert vandopløseligt eller ikke-ionisk overfladeaktivt middel ved opfindelsen. De foretrukne overfladeaktive midler har en værdi af HLB på mindst 7, fortrinsvis mindst 10. Eksempler på passende anioniske overfladeaktive midler er alkalimetall-, ammonium- og amin-
10 sæber, såsom natrium- og kaliummyristat, -laurat, -palmitat, -oleat, -stearat, -resinat og -hydrocibetat, alkalimetallalkyl eller -alkylsulfater, såsom natriumlaurylsulfat, kaliumstearylsulfat, alkalimetallalkyl eller -alkylsulfonater, såsom natriumlaurylsulfat,
15 kaliumstearylsulfat, alkalimetallalkyl- eller -alkylsulfonater, såsom natriumlaurylsulfonat, kaliumstearylsulfonat og natriumcetylsulfonat, sulfoneret mineralolie, samt ammoniumsaltene deraf.

Andre eksempler på passende anioniske overfladeaktive
20 midler er alkalimetalsalte af alkyl-sulfonsyrer, natrium-dialkyl-sulfosuccinat, sulfaterede eller sulfonerede olier, fx sulfateret ricinusolie og sulfonerede talg- og alkalisaltes af kortkædede jordolie-sulfonsyrer.

Eksempler på passende ikke-ioniske overfladeaktive midler er kondensationsprodukterne af højere fedtalkoholer med ethylenoxid, såsom reaktionsproduktet af oleyl-
25 alkohol med 10 ethylenoxidenheder; kondensationsprodukter af alkylphenoler med ethylenoxid, såsom reaktionsprodukterne af isoctylphenol med 12 ethylenoxidenheder;
30 kondensationsprodukter af højere fedtsyreamider med 5 eller flere ethylenoxidenheder; polyethylenglycolestere af langkædede fedtsyrer, såsom tetraethylenglycolmonopalmitat, hexaethylenglycolmonolaurat, nonaethylenglycolmonostearat, nonaethylenglycoldioleat, trideca-

ethylenglycolmonoarachidat, tricosæthylenglycolmonobenat, polyvalent tristearat, ethylenoxid-kondensationsprodukter af partielle estere af højere fedtsyrer og polyvalente alkoholer, og deres indre anhydrider (mannitol-anhydrid, kaldet Mannitan, og sorbitolanhydrid, kaldet Sorbitan), og glycerolmonopalmitat omsat med 10 molekyler ethylenoxid, pentaerythritolmonoleat omsat med 12 molekyler ethylenoxid, sorbitan-monostearat omsat med 10 til 15 molekyler ethylenoxid; langkædede polyglycoler, hvori en hydroxylgruppe er esterificeret med en højere fedtsyre, og den anden hydroxygruppe er etherificeret med en lavmolekylær alkohol, såsom methoxypolyethylenglycol 500 monostearat (550 er den gennemsnitlige molekylvægt af polyglycoletheren. En kombination af to eller flere af disse overfladeaktive midler kan anvendes.

De følgende eksempler vil beskrive opfindelsen mere detaljeret. Dele og procentangivelser er på vægtbasis, medmindre andet er angivet.

20

EKSEMPEL 1

Til en passende reaktor tilsatte man 90 dele hydroxypropylguar med et M.S. af 1,2, 250 dele isopropanol og 18 dele 1,2-epoxyoctan. Man påbegyndte omrøring, og reaktoren blev skyllet med nitrogengas. Temperaturen blev hævet til 60°C, og temperaturen blev holdt på 60°C i 10 minutter for at muliggøre, at guaren kvældede. Man tilsatte 2 dele kaliumhydroxid opløst i 5 dele methanol, og temperaturen blev holdt på 60°C i 1,5 timer. Reaktanterne blev afkølet til stuetemperatur, og væsken blev dekanteret fra den faste, deriverede guar. Den deriverede guar blev vasket to gange med acetone og blev filtreret, og man lod den lufttørre.

EKSEMPEL 2

Under anvendelse af den samme metode som den, der er beskrevet i eksempel 1, blev 90 dele hydroxypropyl-guar med et M.S. af 1,2 omsat i 250 dele isopropanol med 13,8 dele 1,2-epoxydodecan under anvendelse af 2 dele kaliumhydroxid opløst i 5 dele methanol.

EKSEMPEL 3

Under anvendelse af den samme metode som den, der er beskrevet i eksempel 1, blev 90 dele hydroxypropyl-guar med et M.S. af 1,2 omsat med 18 dele 1,2-epoxyhexadecan i 250 dele isopropanol under anvendelse af 2 dele kaliumhydroxid i 5 dele methanol.

EKSEMPEL 4

Under anvendelse af den samme metode som i eksempel 1 blev 90 dele hydroxypropyl-guar med et M.S. af 1,2 omsat med 20,1 dele 1,2-epoxyoctadecan i 250 dele isopropanol under anvendelse af 2 dele kaliumhydroxid opløst i 5 dele methanol.

EKSEMPEL 5

Under anvendelse af den samme metode som den, der er beskrevet i eksempel 1, omsattes 90 dele hydroxypropyl-guar med en værdi af M.S. af 1,2 med 28,5 dele af et C₂₄-C₂₈ alfa-olefin-oxid i 250 dele isopropanol med 2 dele kaliumhydroxid opløst i 5 dele methanol.

25

EKSEMPEL 6

Under anvendelse af den samme metode som den, der er be-

skrevet i eksempel 1, omsattes 90 dele af hydroxypropyl-guar med en værdi af M.S. på 1,2 med 36 dele 1,2-epoxyhexadecan i 250 dele isopropanol under anvendelse af 2 dele kaliumhydroxid opløst i 5 dele methanol.

- 5 Halvprocentige opløsninger af det deriverede guar fra eksempel 1 - 6 blev fremstillet i afioniseret vand. pH af opløsningerne blev indstillet på 6,7 med myresyre, og man lod opløsningen hydratisere ved 27°C i 24 timer. Man fremstillede en 0,5% opløsning af 1,2 M.S. hydroxypropyl-guar, og den blev behandlet på samme måde som blindprøven. Viskositeten af opløsningerne blev bestemt ved 20 omdr./minut under anvendelse af et Brookfield viskosimeter. 0,5% opløsninger af deriveret guar blev også fremstillet i 2% vandige opløsninger af kaliumchlorid, og viskositeten blev bestemt på samme måde. En lille mængde 28% opløsning af ammonium-laurylsulfat i afioniseret vand blev tilsat til 400 dele af opløsningen af deriveret guar, og viskositeten efter tilsætningen blev bestemt. Brookfield-viskositeten ved 25°C af de vandige opløsninger af guar er sammenstillet i tabel I.

TABEL I

25	Eksempel	Viskositet af vandig opløsning, cp	Viskositet i cp af 28% KCl opløsning	ml ALS [ⓧ]	Viskositet cp
	Kontrol	200	175	0,3	Ingen ændring
	1	150	140	1,6	800
	2	150	145	0,3	4800
	3	360	460	0,3	4900
30	4	370	480	0,3	5000
	5	1366			
	6	1520			

[ⓧ] Ammoniumlaurylsulfat - 28 procent opløsning i vand.

EKSEMPEL 7

Til en passende reaktor tilførte man 90 dele hydroxypropyl-guar med M.S. 1,2, 250 dele isopropanol og 18 dele 1,2-epoxyhexadecan. Man påbegyndte omrøring, og reaktionsbeholderen blev skyllet med gasformigt nitrogen. Temperaturen blev derpå hævet til 70°C, og man lod blandingen kvælde i 10 minutter. Man tilsatte derpå 2 dele kaliumhydroxid opløst i 5 dele methanol til reaktionsbeholderen, og temperaturen blev holdt på 70°C i 1,5 timer. Det deriverede guar-produkt blev udvundet efter vask med acetone og efter lufttørring. Produktet blev opløst i afioniseret vand for at frembringe en 0,5% opløsning, og pH blev indstillet på 6,7 med myresyre. Efter 2 timers hydratisering ved stuetemperatur var Brookfieldviskositeteten 1100 cP.

EKSEMPEL 8

Til en passende reaktor tilsatte man 90 dele guarmel, 250 dele isopropanol og 18 dele 1,2-epoxyhexadecan. Man påbegyndte omrøring, og reaktionsbeholderen blev skyllet med gasformigt nitrogen. Temperaturen blev hævet til 60°C. Efter 10 minutters forløb tilsatte man 2 dele kalkiumhydroxid i 5 dele methanol, og reaktanterne blev holdt under omrøring ved 60°C i 1,5 timer. Reaktionsmassen blev afkølet til stuetemperatur og blev hældt i 1000 dele acetone. Efter 30 minutter blev massen filtreret, og det udvundne pulver blev udspreddt på en bakke for at blive lufttørret.

Det tørrede produkt blev opløst i afioniseret vand for at fremstille en 0,5% opløsning. Viskositeten var 380 cP ved stuetemperatur. Til 400 dele af opløsningen tilsatte man 0,3 dele af en 28% vandig opløsning af ammoniumlaurylsulfat. Viskositeten efter tilsætningen var 360 cP. Man tilsatte yderligere 0,6 dele af opløsningen af ammoni-

umlaurylsulfat. Det viste sig, at viskositeten var 340 cP.

Viskositeten af en vandig 0,5% opløsning af guarmel før omsætning var 510 cP.

- 5 Forbindelserne ifølge opfindelsen er anvendelige ved fremstillingen af papirovertræk og limemidler, klæbemidler, såsom tapetklister, flydende detergenter og rensmidler og latexer. Forbindelserne kan anvendes i blandinger til
- 10 -textiltrykning og -farvning, og som tekstilbindemidler og -klæbemidler. Man kan fremstille vandbaserede overtræk under anvendelse af forbindelserne ifølge opfindelsen. Sådanne anvendelser omfatter deres brug som fortykkelsesmidler til latexer, beskyttelseskolloider og strømningskontrollerende midler. De kan anvendes som suspenderingsmidler i
- 15 agrikulturelle sprøjtemidler og som suspenderingsmidler til pigmenter og sværter. De finder anvendelse ved fotografiske processer og ved fremstillingen af keramik. Et andet anvendelsesområde er kosmetik, hvor de kan anvendes ved fremstilling af håndlotioner, shampoos,
- 20 hårbehandlingsmidler, tandpasta og geler, der anvendes til tandrensning, samt make-up. De finder anvendelse på de generelle områder, der omfatter minedrift, eksplosive stoffer og olie-stimulering. Eksempler på anvendelse til olie-stimulering er borevæsker, gennemstrømning af
- 25 oliereservoirirer, midler til færdiggørelse af olie-kilder og reparation deraf, fraktur-fluida og væsketabskontrollerende midler.

P A T E N T K R A V

1. Poly(alkylethere) af en polygalactomannan med mindst to forskellige alkylether-
 substituer, k e n d e t e g n e t ved, at en af alkylethersubstituerne er valgt blandt
 5 R- og HOR¹, hvor R er en alkylgruppe, der indeholder 1 til 4 carbonatomer, hvor R¹ er
 en alkylengruppe, der indeholder 2 til 4 carbonatomer, og hvor OH-gruppen findes på
 carbonatomet i β-stilling til ethergruppen, og at den anden alkylsubstituent er valgt blandt
 R², HOR³ og R⁴-OCH₂-CH-CH₂-, hvor R² er en alkylgruppe, der indeholder ca. 8 til ca.



28 carbonatomer, hvor R³ er en alkylengruppe, der indeholder ca. 8 til ca. 28 carbonato-
 mer, og hvor R⁴ er en alkylgruppe, der indeholder ca. 5 til ca. 25 carbonatomer, hvori
 substituenten, R eller HOR¹ foreligger i en M.S. på ca. 0,3 til ca. 1,5, og hvor substituen-
 ten, R², HOR³ eller R₄OCH₂-CH-CH₂ foreligger i en MS. på ca. 0,001 til ca. 0,2.



2. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at polygalactomannanen er guar.
3. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at polygalactomannanen er johannesbrød.
- 20 4. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R er methyl.
5. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at HOR¹ er hydroxypropyl.
6. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at HOR³ er hydroxyoctyl.
7. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at HOR³ er hydroxydodecyl.

8. Forbindelse ifølge krav 1, kendt tegnet ved, at HOR³ er hydroxyhexyldecyl.
9. Forbindelse ifølge krav 1, kendt tegnet ved, at HOR³ er hydroxyoctadecyl.
10. Forbindelse ifølge krav 1, kendt tegnet ved, at M.S. af substituenten R eller HOR¹ er ca. 0,6 til ca. 1,2.
- 5 11. Forbindelse ifølge krav 1, kendt tegnet ved, at M.S. af substituenten, R², HOR³ eller R⁴-OCH₂-CH-CH₂-, er ca. 0,005 til ca. 0,10.
- |
OH
- 10 12. Forbindelse ifølge krav 1, kendt tegnet ved, at den er en hydroxypropyl- og en hydroxydecylether af guar, hvor hydroxypropylgruppen er til stede i en M.S. på ca. 0,5 til ca. 1,5 og hydroxydecylgruppen er til stede i en M.S. på ca. 0,001 til ca. 0,2.