

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 884363 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **884363**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C07C 51/41
C07C 53/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **22.09.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.09.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **24.03.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

23.09.1987 DE P_3731919.1-42

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Giulini Chemie GmbH, Postfach 150480, 67029 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Martin, Roland, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Schanz, Bruno, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Kaufmann, Bruno, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Uusia alumiini-magnesium-hydroksi -yhdisteet.

Nya aluminium-magnesium -hydroxiföreningar.

Uudet alumiini-magnesium-hydroksi-yhdisteet

Esillä oleva keksintö koskee uusia sakeuttavia, tiksotrooppiseksi tekeviä, stabiloivia ja laskeutumista ehkäiseviä aineita esimerkiksi värejä, lakkoja, pohjustusaineita, kittejä, vahoja, liimoja ja kosmeettisia aineita varten, jotka perustuvat alumiini-magnesium-hydroksi-yhdisteisiin, samoin kuin niiden valmistusmenetelmää.

Sakeuttavina ja tiksotrooppiseksi tekevinä aineina on jo kauan käytetty esimerkiksi mainituilla käyttöaloilla organofiilisiä kerrossilikaatteja kuten organofiilistä montmorillonittia, hektoriittia ja bentoniittia, joita syntyy kun paisuviin kerrossilikaatteihin yhdistetään polaarisia pitkäketjuisia orgaanisia molekyylejä, erikoisesti kvartäärisiä ammoniumyhdisteitä. Geeliä muodostavat organofiiliset kerrossilikaatit ovat jo useiden tekijänoikeuksien kohteena. Siten esimerkiksi patentissa EU-A1 0204 240 tehdään selkoa organofiilistä silikaateista, joiden vaihdettavat kationit voidaan joko kokonaan tai osittain korvata kvartäärisillä ammoniumyhdisteillä. Tällä tavoin valmistetut kerrossilikaatit voivat dispergoitua orgaaniseen liuottimeen muodostaen geelin. Jos kerrossilikaatteina käytetään luonnon savimineraaleja, on tarpeen etukäteen puhdistaa raakatuote erottamalla ei-paisuva aine. Koska kerrossilikaatin tulisi olla lisäksi runsaasti paisuvassa muodossa, suositellaan vielä tämän muodon, esimerkiksi natriummuodon valmistamista etukäteen suoritettun ioninvaihtoreaktion avulla. Organofiiliset muunnellut paisuvat kerrossilikaatit, jotka sisältävät kvartäärisiä ammoniumyhdisteitä samoin kuin niiden käyttäminen saostusaineena, ovat myös patentin DE-OS 3 145 449 kohteena.

DE-hakemusjulkaisuissa 31 45 452 ja 31 45 475 selostetaan myös geeliä muodostavia organofiilisiä savia. Päinvastoin kuin edellä selostetut organofiiliset kerrossilikaatit eivät yksinomaan saven kationienvaihtokohdat ole orgaanisilla kationeilla, esimerkiksi kvartäärisillä ammonium-, fosfonium- tai sulfoniumioneilla substituoituja, vaan sen lisäksi on saaviin varastoituneena orgaanisia kationeja ja orgaanisia anioneja sisältäviä komplekseja, jotka muodostuvat vesipitoisen savilietteen ja orgaanisen anionisen ja orgaanisen kationisen yhdisteen reaktion aikana.

Patenttien DE-OS 31 45 452 ja 31 45 475 organofiiliset siliikaattikompleksit voivat dispergoitua orgaanisiin nesteisiin muodostaen geelin. Aina koostumuksensa mukaan soveltuvat geelit voitelurasvoiksi, öljyperusteisiksi lietteiksi, sideaineiksi muottihiekalle, liimoiksi ja tiivistysaineiksi ym.

Mutta nyt on osoittautunut, että useat tähän asti valmistetuista organofiilisistä savista eivät tyydytä niille asetettuja vaatimuksia. Siten on esimerkiksi havaittu, että riippuen lähtösaven laadusta voi esiintyä värjäytymisiä perustahnoissa, so. tahnoissa jossakin orgaanisessa liuottimessa, joissa kiinteän aineen pitoisuus on noin 10 %, mitä pidetään useilla käyttöaloilla häiritseväenä ja mikä estää läpinäkyvien tai ehdottoman valkeiden tuotteiden valmistuksen. Lisäksi on useiden orgaanisiin liuottimiin dispergoitujen organofiilisten kerrossilikaattien varastointikestävyys epätyytyttävä. Tämä havaitaan siitä, että liuotin erkanee jo lyhyen ajan kuluessa ja perustahnojen varastoinnin aikana muodostuu kova pohjasedimentti.

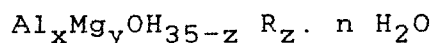
Suuri probleema lisättäessä orgaanisesti muunneltuja bentoniitteja kosmeettiseen valmistuskaavaan on hyvin haitallisesti vaikuttava oma väri, joka vaihtelee vaalean keltaisesta ruskeaan. Tämä oma väri syntyy kun orgaanisesti muunneltuja bentoniitteja dispergoidaan erilaisiin orgaanisiin liuotti-

miin kuten toluoli, sykloheksaani, silikoniöljy tai paraffiiniöljy.

Kosmeettisista valmisteista, jotka sisältävät orgaanisesti muunneltuja bentoniitteja sakeutusaineina ja tiksotrooppiseksi tekevinä aineina voi sitä paitsi aiheutua ihoärsytystä ja sopimattomuutta käyttöön. Tämän katsotaan pääasiallisesti johtuvan kvartäärisistä ammoniumyhdisteistä, joita on käytettävä bentoniittien orgaanisessa muuntelussa ja joita on niissä 30-50 paino-%.

Siten oli olemassa tehtävä keksiä uusia yhdisteitä, joissa ei esiinny edellä olevien organofiilisten kerrossilikaattien varjopuolia.

Tämä tehtävä voidaan yllättäen ratkaista yhdisteiden avulla, joiden kaava on



jossa R on 2-22 hiiliatomia sisältävän monokarboksyylihapon jäännös R COO^- ja luvut x, y ja z täyttävät seuraavat ehdot:

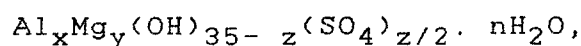
$$3 \leq x \leq 9$$

$$4 \leq y \leq 13$$

$$3 \leq z \leq 5$$

$$3x + 2y = 35$$

Useiden yhdisteiden valmistaminen tapahtuu siten, että annetaan vesisuspensiossa yhdisteen, jonka kaava on



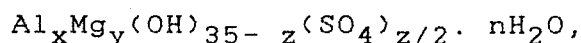
jossa x, y merkitsevät samaa kuin edellä on juuri ilmoitettu ja z:n suhteen pätee: $3 \leq z \leq 5$ ja $3x + 2y = 35$, reagoida mo-

nokarboksyylilihapon alkalisuolan vesisuspension kanssa, jossa kaavassa jäännös $R\overset{\circ}{C}OO$ sisältää 2-22 hiiliatomiä, sekoittaen lämpötilassa 20-100 °C, mieluummin välillä 20-60 °C. Käytetään mieluummin leikkausvoimavaikutusta vesisuspensioihin. Näissä menetelmän olosuhteissa on reaktio useissa tapauksissa tapahtunut täydelleen 2 h kuluttua.

Reaktiotuotteen erottaminen vesisuspensiosta voidaan suorittaa jollakin tunnetulla tavalla, mieluummin kuitenkin suodattamalla. Suodospaakkua on pestävä vedellä kiinnitakertuvan alkalisulfaatin poistamiseksi niin kauan kunnes pesuvedessä ei voida enää osoittaa SO_4^{2-} bariumkloridilla. Suodospaakun kuivaaminen suoritetaan lämpötiloissa 60-130 °C, mieluummin 80-110 °C ristikkokuivaajan avulla. Myös muita kuivauslaitteita voidaan käyttää.

Eräässä kuivausvaihtoehdossa suspendoidaan sulfaatista vapaa suodospaakku uudelleen veteen ja kuivataan suihkuttamalla, jolloin sisääntulolämpötila $T_E = 250-350$ °C ja ulostulolämpötila $T_A = 80-130$ °C, mieluummin 90-110 °C.

Muiden menetelmävaihtoehtojen mukaisesti lisätään yhdisteen



vesisuspensioon monokarboksyylilihapon alkalisuolaa kiinteässä muodossa kaikkien muiden menetelmän tunnusten pysyessä samoina.

Uudessa menetelmässä lähtöaineena käytetyt Al,Mg-yhdisteet ovat jo tunnettuja aikaisemmasta tekniikasta, esimerkiksi DE-patentista 3 408 463 C2:sta. Monokarboksyylilihapot ovat kaupallisesti saatavia yhdisteitä. Alkalisuolojen valmistus voidaan suorittaa esimerkkien mukaisesti.

Uudet yhdisteet ovat kiinteitä, valkeita ja hajuttomia, kiteisiä aineita. Niiden rakenteen karakterisointi tapahtuu röntgendifraktometrin ja rasterielektronimikroskopian avulla. Röntgendifraktometri-kuvien avulla on voitu osoittaa, että uudet yhdisteet ovat kiteisiä. Kerros- eli lamellirakenne käy ilmi oheisena olevasta REM-kuvasta. Kuvio 1 esittää esimerkiksi 10 yhdisteen REM-kuvaa.

Verrattuna orgaanisesti muunneltuihin hektoriittiin tai natriumbentoniittiin, joita molempia on saatavissa kaupallisesti, osoittavat uudet yhdisteet selvästi korkeampaa valkoisuusastetta. Valkoisuusaste on aineiden värin mitta ja se mitataan esimerkiksi tri Langen värinmittauslaitteella Tricolor LFM 3 emali-valkoisuusnormiin verrattuna. Taulukossa 1 on seuraavassa tulevien esimerkkien 6-17 yhdisteiden valkoisuusaste samoin kuin kahden kaupallisen yhdisteen valkoisuusaste. Tästä taulukosta käy selvästi ilmi, että uusilla yhdisteillä on selvästi korkeampi valkoisuusaste, eli ne ovat lähes valkoisia, kun taas kaupalliset tuotteet ovat värjäytyneitä.

Taulukko 1: Valkoisuusasteiden vertailu

Reaktiotuote esimerkistä 6:	98,1
Reaktiotuote esimerkistä 7:	98,0
Reaktiotuote esimerkistä 8:	98,1
Reaktiotuote esimerkistä 9:	98,2
Reaktiotuote esimerkistä 10:	97,9
Reaktiotuote esimerkistä 11:	98,4
Reaktiotuote esimerkistä 12:	98,3
Reaktiotuote esimerkistä 13:	98,2
Reaktiotuote esimerkistä 14:	98,1
Reaktiotuote esimerkistä 15:	98,3
Reaktiotuote esimerkistä 16:	98,4
Reaktiotuote esimerkistä 17:	98,1
Natrium-bentoniitti	91,3
Org.muunneltu hektoriitti	91,8

Uuden yhdisteen tehokkuutta laskeutumista ehkäisevänä aineena jo konsentraatiolla 2 % todistavat seuraavat kokeet:

Valmistettiin ainekaavoja kuten taulukossa 2 on esitetty ja määrättiin laskeutumiskäyrä samentumismittauksilla Eppendorf-fotometrin avulla:

300 ml dekantterilasissa säädetään parafiiniöljyliuottimen ekstinktio 0:aan, so. 100 % läpinäkyvyys. Samaan dekanterilaasiin pannaan sitten yhdisteet yksittäisistä esimerkeistä ja verrataan kaupasta saatavaan Na-bentoniittiin ja orgaanisesti muunneltuun hektoriittiin 2-prosenttisella konsentraatiolla paraffiiniöljyssä, suspendoidaan sekoittaen homogeenisiksi ja sekoitetaan sitten 3 min ajan 100 kierr./min. Sekoitin pysäytetään ja ekstinktion pienenemistä seurataan piirturin avulla. Ekstinktioarvoa, joka saadaan välittömästi sekoittimen seisahdettua, pidetään 0 %:n läpinäkyvyytenä.

Taulukosta 2 voidaan helposti havaita, että keksinnön mukaisesti valmistetut yhdisteet laskeutuvat olennaisesti vaikeammin kuin vertailuyhdisteet, mikä on etu pigmenttivärien tapauksessa.

Taulukko 2: laskeutumiskokeet (läpäisevyys-%)

Yhdiste	1 h	2 h	3 h	6 h	8 h
esimer-					
kistä					
6	0,2	0,4	1,0	11,9	21,0
7	0,8	1,2	1,4	4,7	9,0
8	1,0	2,0	2,8	13,6	23,5
9	0,8	0,8	1,2	4,7	8,5
10	0,8	0,8	0,8	3,5	7,0
11	0,8	0,8	1,2	2,5	5,8

Taulukko 2 (jatkoa)

Yhdiste	1 h	2 h	3 h	6 h	8 h
esimer-					
kistä					
12	0,4	0,4	0,4	1,6	5,5
13	0,2	0,2	0,2	1,5	5,3
14	0,2	0,2	0,3	1,5	5,0
15	0,2	0,2	0,2	1,6	5,4
16	0,4	0,6	0,8	2,0	6,1
17	0,6	0,6	1,0	2,5	6,3
Na-bento-					
niitti:	2,3	7,6	12,5	33,0	51,0
Orgaani-					
sesti					
muunneltu					
hekto-					
riitti:	2,0	6,5	9,0	22,2	33,0

Tämän lisäksi määrätään erikseen laskeutumistilavuus eri pit-
kien aikojen jälkeen 100 ml:n mittasylinterissä. Tätä varten
ravistellaan seosta 20 kertaa pystysuorassa ja 20 kertaa vaa-
kasuorassa asennossa ja annetaan sen jälkeen seisoa. Laskeu-
tumistilavuus ilmaisee keksinnön mukaisten orgaanisten yhdis-
teiden helpon dispergoitumisen tässä liuottimessa hyvin pien-
tä leikkausvoimaa käytettäessä.

Laskeutumiskokeista poiketen, taulukot 2/3 suspendoitiin täs-
sä keksinnön mukaisia yhdisteitä (2 %) tähän liuottimeen liu-
kenemattoman aineen (esimerkiksi alumiinikloorihydraatin)
kanssa, jonka hiukkaskoko on 90-prosenttisesti välillä 10 -
75 μ m) 15-prosenttisena konsentraationa kulloinkin käytet-
tyyn liuottimeen. Tässäkin huomataan, että suspendoidut ai-
neet esimerkkien 6-11 yhdisteiden lisäämisen jälkeen laskeu-
tavat vaikeammin.

Taulukko 3: Laskeutumistilavuus (ml) silikoniöljyssä (tyyppiä 345, Dow Corning)

Yhdis- te	0,5 min	1 min	3 min	7 min	10 min	20 min	30 min	60 min	2 h	14 h
Esi- merk- ki 6	99	98	98	91	90	80	75	65	53	23
Esi- merk- ki 7	100	100	99	98	97	93	89	74	58	24
Esi- merk- ki 8	100	100	98	96	95	90	85	72	56	24
Esi- merk- ki 9	100	99	98	96	94	88	82	77	61	27
Esi- merk- ki 10	100	99	98	96	94	89	81	70	54	27
Esi- merk- ki 11	100	99	97	94	92	84	78	67	54	25
Ilman lisä- ystä	98	95	73	44	40	35	32	30	25	25
Na-ben- toniit- ti	100	99	97	82	68	47	43	38	35	25
Org. muun- neltu hekto- riitti	100	99	97	92	91	82	72	62	50	27

Taulukko 4: Laskeutumistilavuus (ml) parafiiniöljyssä (tyyppiä Pioneer 2660, korkeaviskoosinen), firma Hansen + Rosenthal

Yhdis-	10	30	1	2	3	4	8	18	24
te	min	min	h	h	h	h	h	h	h

Esi-									
merk-									
ki 6	100	98	97	91	87	82	59	45	43
Esi-									
merk-									
ki 7	100	99	98	96	94	93	77	47	43
Esi-									
merk-									
ki 8	100	99	98	94	92	89	71	48	43
Esi-									
merk-									
ki 9	100	99	97	94	91	89	72	44	43
Esi-									
merk-									
ki 10	100	99	98	94	92	90	73	45	43
Esi-									
merk-									
ki 11	100	98	98	93	91	88	67	45	43
Na-ben-									
toniit-									
ti	100	96	87	61	53	49	44	43	43
Org.									
muun-									
neltu									
hekto-									
riitti	99	98	97	91	85	80	58	45	43
Ilman									
lisä-									
ystä	97	94	84	60	50	47	41	40	40

Seuraavien esimerkkien yhteydessä tullaan keksintöä valaise-
maan vielä lähemmin.

Esimerkki 1:

$\text{Al}_x\text{Mg}_y(\text{OH})_{35-z}(\text{SO}_4)_{z/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$:n valmistaminen

Avoimeen sekoitusastiaan pannaan 4743 g alumiinihydroksidi-
tahnaa, joka sisältää 6,74 % Al_2O_3 :a, laimennettuna 8995 g:lla
vettä ja sen jälkeen 2924,8 g alumiinisulfaattiliuosta, jossa
on 21,54 % SO_4 ja 4,21 % Al, sekoittaen joukkoon. Annetaan
seisoa yli yön, jotta mahdollinen CO_2 -kaasu voisi haihtua.
Lisätään 1336,7 g MgO, jossa on 60,3 % Mg sekoittaen, jolloin
esiintyy pientä lämpenemistä. Jatketaan vielä 2 h sekoitta-
mista ja suspensiota voidaan sen jälkeen käyttää edelleen.

Analyysi: 2,46 % Al, 4,47 % Mg, 3,5 % SO_4 .

Esimerkki 2:

Natriumkaprylaatin $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ valmistaminen

800 g kapryylihappoa suspendoidaan 7 l:aan vettä ja kuumenne-
taan sekoittaen 80 °C:ssa. Sen jälkeen lisätään hitaasti liuos,
jossa on 221,8 g NaOH 500 g:ssa vettä ja annetaan jäähtyä
huoneenlämpöön. Vesiliuos haihdutetaan hitaasti kuiviin ja
kuivataan jäännös 105 °C:ssa kuivauskaapissa.

Saanto: 877 g (95 % teoreettisesta) valkeata jauhetta.

Esimerkki 3

Natriummyristaatin $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COONa}$:n valmistaminen

800 g myristiinihappoa suspendoidaan 3 l:aan vettä ja kuumen-
netaan sekoittaen 80 °C:een. Sen jälkeen lisätään hitaasti
liuos, jossa on 140,2 g NaOH 350 ml:ssa vettä ja annetaan
jäähtyä huoneenlämpöön. Tällöin saostuu natriummyristaattia,
joka suodatetaan imusuodattimella. Se kuivataan kuivauskaa-
pissa varovaisesti vakiopainoon asti.

Saanto: 820 g (89 % teoreettisesta) valkeata jauhetta.

Esimerkki 4:

Natriumpalmitaatin $C_{15}H_{31}COONa$ valmistaminen

800 g palmitiinihappoa suspendoidaan 9 l:aan vettä ja kuumentaan sekoittaen $80^{\circ}C$:een. Sen jälkeen lisätään liuos, jossa on 124,8 g NaOH 350 ml:ssa vettä ja annetaan jäähtyä huoneenlämpöön. Imusuodatetaan ja kuivataan jäännös $150^{\circ}C$:ssa kuivauskaapissa.

Saanto: 814 g (94 % teoreettisesta) valkeata jauhetta.

Esimerkki 5:

Natriumbehenaatin $C_{21}H_{43}COONa$ valmistaminen

700 g beheenihiappoa suspendoidaan 9000 ml:aan vettä ja kuumentaan $80^{\circ}C$:een. Sen jälkeen lisätään liuos, jossa on 83 g NaOH 350 ml:ssa tislattua vettä. Tällöin saostuu heti natriumbehenaattia. Annetaan jäähtyä huoneenlämpöön ja suodatetaan sakka imusuodattimella. Pestään 3 x 200 ml:lla etanolia ja jäännös kuivataan $65^{\circ}C$:ssa kuivauskaapissa.

Saanto: 708 g (95 % teoreettisesta) valkeata jauhetta.

Esimerkki 6:

$Al_5Mg_{10}(OH)_{31}(CH_3COO)_4$

119,6 g Na-asettaattia suspendoidaan 1076 g:aan vettä sekoittajan avulla ja lisätään 2000 g:aan Al,Mg-hydroksisulfaattisuspensiota, joka valmistettiin esimerkissä 1. Lämmitetään 3 h $80^{\circ}C$:ssa jotta reaktio tapahtuisi täydelleen, annetaan jäähtyä ja suodatetaan liukenematon Al,Mg-hydroksiasetaatti

pois. Pestään vedellä siksi, kunnes ei enää lainkaan voida osoittaa sulfaattia BaCl_2 -liuoksen avulla BaSO_4 :nä. Suodatuspaakku kuivataan sitten kuivauskaapissa 105°C :ssa vakiopainoon asti.

Saanto: 395 g (95 % teoreettisesta).

Kuvaus: valkeata hajutonta kiteistä jauhetta.

Identifioiminen: 11,5 % Al kuivapainosta (teoriassa 11,8 %)

20,9 % Mg kuivapainosta (teoriassa 21,3 %)

8,3 % C kuivapainosta (teoriassa 8,4 %)

Esimerkin 6 yhdisteen röntgenspektri (laite: Philipps Automated X-Ray Powder Diffraktometer, System APD 15)

Piikki no	2 - Theta	d (pm)	I / I _o
1	19,870	4 46,45	82
2	34,170	2 62,18	56
	34,484	2 59,86	74
	35,669	2 55,07	100
	35,669	2 51,50	77
3	41,400	2 17,00	
4	42,500	2 13,00	
5	48,200	1 89,00	
6	60,309	1 53,34	49
	60,526	1 52,84	66
	61,199	1 51,32	76
	61,633	1 50,35	60
	61,965	1 49,63	58

Esimerkki 7:

Al-Mg-hydroksi-kaprylaatin $\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_4$
valmistaminen

242,3 g Na-kaprylaattia (esimerkistä 2) suspendoidaan
2181 g:aan vettä sekoittaen ja lisätään 2000 g:aan Al,Mg-
hydroksi-sulfaatti-suspensiota, joka on valmistettu kuten
esimerkissä 1. Lämmitetään 1 h 60 C:ssa reaktion täydellistä-
miseksi, annetaan jäähtyä ja suodatetaan sitten liukenematon
Al,Mg-hydroksi-kaprylaatti. Pestään vedellä siksi kunnes ei
voida osoittaa enää mitään sulfaattia BaCl_2 -liuoksella
 BaSO_4 :nä. Suodospaakku kuivataan sitten 105 C:ssa vakiopai-
noon asti kuivauskaapissa.

Saanto: 517 g (96 % teoreettisesta)

Kuvailu: valkeata, hajutonta kiteistä jauhetta

Identifioiminen: 9,0 % Al kuivapainosta (teoriassa 9,1 %)
16,2 % Mg kuivapainosta (teoriassa 16,4 %)
25,0 % C kuivapainosta (teoriassa 26,0 %)

Esimerkin 7 yhdisteen röntgenspektri (laite: Philipps Automa-
ted X-Ray Powder Diffraktometer, System APD 15).

Piikki no	2 - Theta	d (pm)	I / I _o
1	19,370	4 57,84	66
2	33,974	2 63,65	42
	34,267	2 61,46	72
	34,506	2 59,70	88
	34,871	2 57,07	100
	35,075	2 55,62	83
	35,608	2 51,91	62
3	41,4	2 17,	
4	42,5	2 13,	
5	48,3	1 89,	

(Jatkoa)

Piikki no	2 - Theta	d (pm)	I / I _o
6	60,652	1 525,5	67
	60,892	1 520,1	72
	61,279	1 511,4	56
	61,633	1 50,35	60
	61,714	1 501,8	46

Esimerkki 8:

Al-Mg-hydroksi-myristaatin $\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO})_4$
valmistaminen

182,5 g Na-myristaattia (esimerkistä 3) suspendoidaan
1643 g:aan vettä sekoittaen ja lisätään 1000 g:aan Al-Mg-hydr-
oksi-sulfaattisuspensiota, joka on valmistettu esimerkissä 1.
Lämmitetään 1 h 60 C:ssa reaktion täydellistämiseksi, anne-
taan jäähtyä ja suodatetaan sitten liukenematon Al,Mg-hydrok-
si-myristaatti. Pestään vedellä siksi kunnes ei voida enää
osoittaa sulfaattia BaCl_2 -liuoksella BaSO_4 :nä. Suodatuspaakku
kuivataan sitten kuivauskaapissa 105 C:ssa vakiopainoon asti.

Saanto: 321 g (97 % teoreettisesta)

Kuvailu: valkeata hajutonta kiteistä jauhetta.

Identifioiminen: 7,3 % Al kuivapainosta (teoriassa 7,4 %)
13,2 % Mg kuivapainosta (teoriassa 13,4 %)
36,3 % C kuivapainosta (teoriassa 37,0 %)

Esimerkin 8 yhdisteen röntgenspektri (laite: Philipps Automa-
ted X-Ray Powder Diffraktometer, System APD 15).

Piikki no	2 - Theta	d (pm)	I / I _o
1	20,909	4 24,48	100
	21,340	4 16,00	91
	21,560	4 11,82	72
2	33,916	2 64,08	35
	34,089	2 62,78	49
	34,471	2 59,95	70
	35,069	2 55,66	68
	35,524	2 52,49	51
3	41,4	217,	
4	42,5	213,	
5	48,2	189,	
6	60,318	1 53,51	28
	60,534	1 52,82	47
	61,649	1 50,32	42

Esimerkki 9:

Al-Mg-hydroksi-palmitaatin $\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_4$
valmistaminen

405,9 g Na-palmitaattia (esimerkistä 4) suspendoidaan 3953 g:aan vettä sekoittaen ja lisätään 2000 g:aan Al,Mg-hydroksi-sulfaattisuspensiota, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1. Lämmitetään 1 h 60 C:ssa reaktion täydellistämiseksi, annetaan jäähtyä ja suodatetaan sitten liukenematon Al,Mg-hydroksi-palmitaatti. Pestään vedellä siksi kunnes ei voida enää osoittaa sulfaattia BaCl_2 -liuoksella BaSO_4 :nä. Suodospaakku kuivataan kuivauskaapissa 105 C:ssa vakiopainoon asti.

Saanto: 660 g (94 % teoreettisesta)

Kuvailu: valkeata hajutonta kiteistä jauhetta

Identifioiminen: 6,8 % Al kuivapainosta (teoriassa 7,0 %)
12,4 % Mg kuivapainosta (teoriassa 12,6 %)
39,4 % C kuivapainosta (teoriassa 39,9 %)

Esimerkin 9 yhdisteen röntgenspektri (laite: Philipps Automated X-Ray Powder Diffraktometer, System APD 15).

Piikki no	2 - Theta	d (pm)	I / I _o
1	19,702	4 50,21	59
	21,323	4 16,35	100
2	31,792	2 81,23	30
3	34,305	2 61,17	48
	34,615	2 58,91	76
	35,169	2 54,95	64
4	41,4	2 17,	
5	42,5	2 13,	
6	48,3	1 89,	
7	60,700	1 52,44	49
	61,138	1 51,45	32

Esimerkki 10:

Al-Mg-hydroksi-stearaatin $\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_4$:n valmistaminen

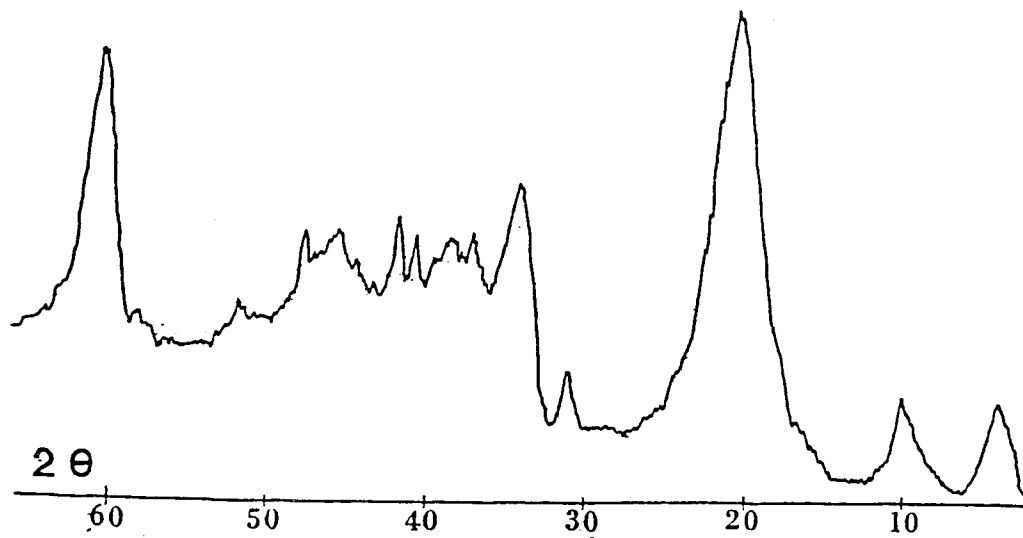
446,8 g Na-stearaattia suspendoidaan 4021 g:aan vettä sekoittajan kanssa ja lisätään 2000 g:aan Al,Mg-hydroksi-sulfaattisuspensiota, joka on valmistettu esimerkissä 1. Lämmitetään 1 h 60 °C:ssa reaktion täydellistämiseksi, annetaan jäähtyä ja suodatetaan liukenematon Al,Mg-hydroksi-stearaatti. Pestään vedellä kunnes ei voida enää osoittaa sulfaattia BaCl_2 -liuoksella BaSO_4 :nä. Suodospaakku kuivataan sitten kuivauskaapissa 105 °C:ssa vakiopainoon asti.

Saanto: 738 g (98 % teoreettisesta)

Kuvailu: valkeata hajutonta kiteistä jauhetta

Identifioiminen: 6,5 % Al kuivapainosta (teoriassa 6,6 %)
 11,7 % Mg kuivapainosta (teoriassa 11,9 %)
 42,2 % C kuivapainosta (teoriassa 42,4 %)

Röntgenkuva esimerkkiä 10 varten:



Esimerkin 10 yhdisteen röntgenspektri (laite: Philipps Automated X-Ray Powder Diffraktometer, System APD 15).

Piikki no	2 - Theta	d (pm)	I / I ₀
1	19,576	4 53,07	59
	20,794	4 26,81	91
	21,466	4 13,59	100
2	31,641	2 82,53	34
3	34,894	2 64,25	41
	34,072	2 62,91	36
	34,401	2 60,47	47
	34,697	2 58,32	61
	35,265	2 54,29	46
	35,5114	2 52,56	44
	35,693	2 51,33	39
	35,873	2 50,11	34
4	41,4	2 17,	
5	42,5	2 13,	
6	48,163	1 88,77	30

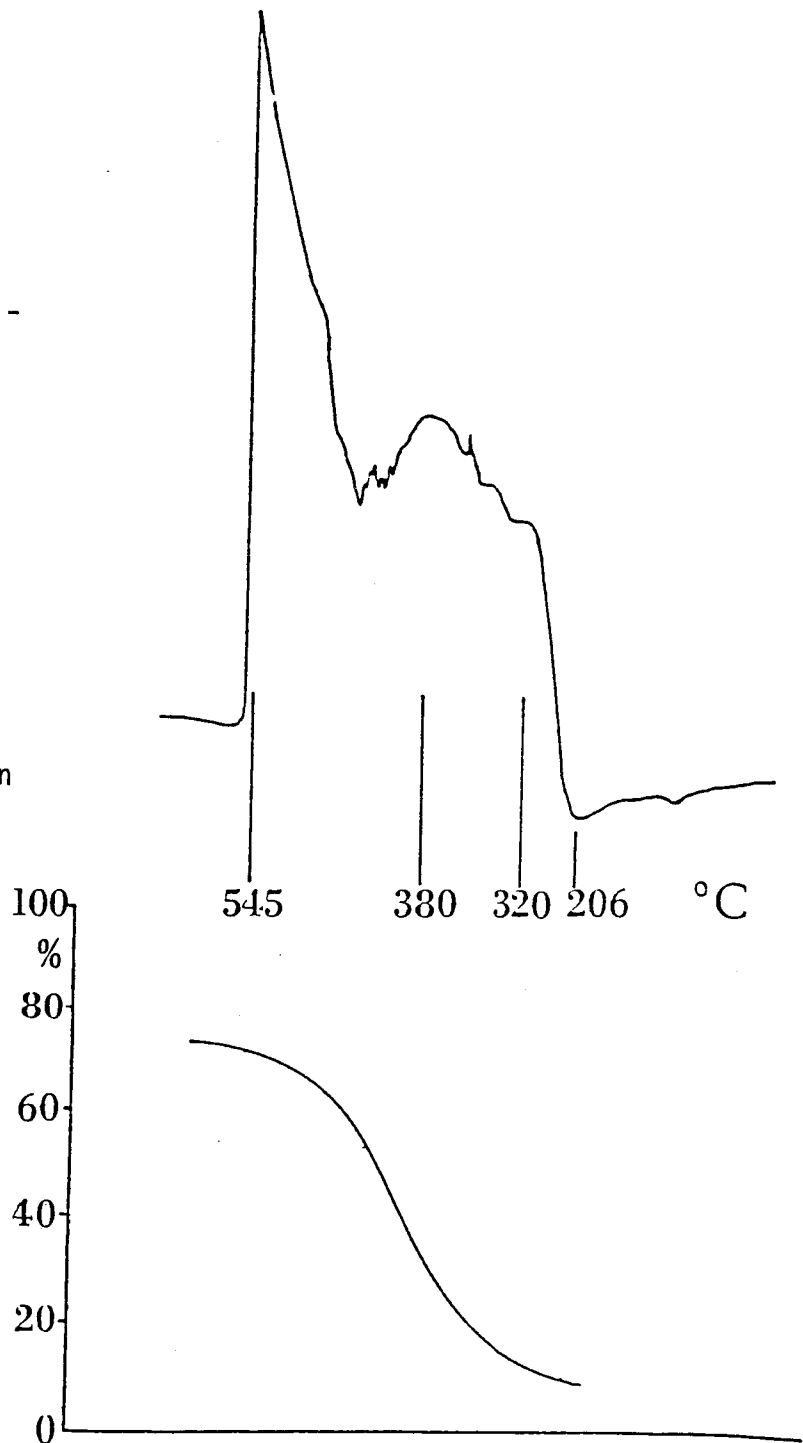
(Jatkoa)

Piikki no	2 - Theta	d (pm)	I / I _o
7	60,399	1 53,13	26
	60,765	1 52,29	37
	60,974	1 51,82	35
	61,306	1 51,08	35

Termoanalyysi esimerkkiä 10 varten:

Terminen differen-
tiaalianalyysi

Termogravimetrinen
analyysi



Esimerkki 11:

Al,Mg-hydroksi-behenaatin $\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COO})_4$
valmistaminen

528,6 Na-behenaattia (esimerkistä 5) suspendoidaan 4758 g:aan vettä sekoittajan avulla ja lisätään 2000 g:aan Al,Mg-hydroksi-sulfaattisuspensiota, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1. Lämmitetään 1 h 60 C:ssa reaktion täydellistämiseksi, annetaan jäähtyä ja suodatetaan siten liukenematon Al,Mg-hydroksi-behenaatti. Pestään vedellä siksi kunnes ei enää voida osoittaa sulfaattia BaCl_2 -liuoksen avulla BaSO_4 :nä. Suodospaakku kuivataan kuivauskaapissa 105 C:ssa vakipainoon asti.

Saanto: 767 g (95 % teoreettisesta)

Kuvailu: valkeata hajutonta kiteistä jauhetta

Identifioiminen: 5,8 % Al kuivapainosta (teoriassa 6,0 %)
10,5 % Mg kuivapainosta (teoriassa 6,0 %)
46,2 % C kuivapainosta (teoriassa 46,7 %)

Esimerkin 11 yhdisteen röntgenspektri (laite: Philipps Automated X-Ray Powder Diffraktometer, System APD 15).

Piikki no	2 - Theta	d (pm)	I / I _o
1	19,584	4 52,90	67
	21,049	4 21,69	82
	21,260	4 17,56	100
2	31,851	2 80,72	43
3	34,074	2 62,89	46
	34,630	2 58,80	61
	34,857	2 57,17	73
	35,176	2 54,90	54
	35,686	2 51,38	52
4	41,4	2 17,	
5	42,5	2 13,	

(Jatkoa)

Piikki no	2 - Theta	d (pm)	I / I _o
6	48,3	1 89,	
7	60,705	1 52,43	43
	61,982	1 49,59	28

Esimerkki 12:

Al-Mg-hydroksi-stearaatin $\text{Al}_3\text{Mg}_{13}(\text{OH})_{31}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_4$
valmistaminen

Avoimeen sekoitusastiaan pannaan 578,2 g alumiinihydroksidi-tahnaa, jossa on 12,73 % Al_2O_3 :a, 3151,4 g:n kanssa vettä laimennettuna ja sen jälkeen sekoitetaan siihen 796 g alumiinisulfaattiliuosta, joka sisältää 4,22 % Al ja 21,62 % SO_4 . Annetaan seisoa yli yön, jotta mahdollinen CO_2 -kaasu voi haihtua ja lisätään sitten 474 g MgO (kaupasta saatavaa), jonka MgO-pitoisuus on 99 %, sekoittaen. Tällöin ilmenee pientä kuumenemistä.

Suspension analyysi: 1,40 % Al, 5,60 % Mg, 3,46 % SO_4 .

4469 g:aan edellä olevaa suspensiota lisätään sekoittaen 986 g Na-stearaattia suspendoituna 7000 g:aan vettä. Kuumennetaan 1 h 60 °C:ssa, annetaan jäähtyä ja suodatetaan sitten liukene maton Al,Mg-hydroksi-stearaatti. Pestään vedellä siksi kunnes ei enää voida osoittaa sulfaattia. Suodospaakku suspendoidaan uudestaan 10 kg:aan vettä ja suihkukuivataan. Sisääntulolämpötila on 270 °C ja ulostulolämpötila 100 °C.

Tuotos: 1606 g (97 % teoreettisesta)

Kuvailu: valkeata hajutonta kiteistä jauhetta

Identifioiminen: 3,7 % Al kuivapainosta (teoriassa 3,9 %)
15,3 % Mg kuivapainosta (teoriassa 15,4 %)
40,8 % C kuivapainosta (teoriassa 41,5 %)

Esimerkki 13:

Al,Mg-hydroksi-stearaatin $\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_4$
valmistaminen

Avoimeen sekoitusastiaan pannaan 1581 g alumiinihydroksiditahnaa, jossa on 12,3 % Al_2O_3 :a, 3000 g:n kanssa vettä laimennettuna ja sekoitetaan sitten joukkoon 975 g alumiinisulfaatti-liuosta (kiinteätä alumiinisulfaattia on saatavana kaupasta), joka sisältää 4,21 % Al ja 21,54 % SO_4 . Annetaan seisoa yli yön, jotta mahdollinen CO_2 -kaasu poistuisi ja lisätään sitten 446 g MgO:a, jossa on 99 %:n MgO-pitoisuus, sekoittaen. Tällöin esiintyy pientä lämpenemistä.

Suspension analyysi: 2,41 % Al, 4,40 % Mg, 3,45 % SO_4 .

4470 g:aan edellä olevaa suspensiota lisätään sekoittaen 983 g natriumstearaattia 7000 g:aan vettä suspendoituna. Lämmitetään 1 h 60 °C:ssa, annetaan jäähtyä ja suodatetaan liukenematon Al,Mg-hydroksi-stearaatti. Vedellä pestään siksi kunnes ei enää voida osoittaa sulfaattia. Suodospaakku suspendoidaan uudestaan 10 kg:aan vettä ja suihkukuivataan. Si- sääntulolämpötila on 275 °C ja ulostulolämpötila 100 °C.

Saanto: 1556 g (95 % teoreettisesta)

Kuvailu: valkeata hajutonta kiteistä jauhetta

Identifioiminen: 6,5 % Al kuivapainosta (teoriassa 6,6 %)
11,7 % Mg kuivapainosta (teoriassa 11,9 %)
42,0 % C kuivapainosta (teoriassa 42,4 %)

Tiheys: 1,19 g/ml

Esimerkki 14:

Al-Mg-hydroksi-stearaatin $\text{Al}_7\text{Mg}_{17}(\text{OH})_{31}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_4$
valmistaminen

Avoimeen sekoitusastiaan pannaan 2086 g alumiinihydroksiditahnaa, jossa on 12,73 % Al_2O_3 , laimennetaan 1825 g:n kanssa vettä ja lisätään sitten 824 g alumiinisulfaatti-liuosta, joka sisältää 4,22 % Al ja 21,62 % SO_4 . Annetaan seisoa yli yön, jotta mahdollinen SO_2 -kaasu voisi poistua ja lisätään sitten 264 g MgO, jonka MgO-pitoisuus on 99 %, sekoittaen. Tällöin ilmenee hieman lämpenemistä.

Suspension analyysi: 3,4 % Al, 3,2 % Mg, 3,7 % SO_4 .

4469 g:aan edellä olevaa suspensiota lisätään sekoittaen 1054 g Na-steearaattia suspendoituna 7000 g:aan vettä. Lämmitetään 1 h 60 °C:ssa, annetaan jäähtyä ja suodatetaan sitten liukenematon Al,Mg-hydroksi-steearaatti. Pestään vedellä siksi kunnes ei enää voida osoittaa sulfaattia. Suodospaakku suspendoidaan vielä 10 kg:aan vettä ja suihkukuivataan. Sisääntulolämpötila on 270 °C ja ulostulolämpötila on 100 °C.

Saanto: 1668 g (96 % teoreettisesta).

Kuvailu: valkeata hajutonta kiteistä jauhetta

Identifioiminen: 9,2 % Al kuivapainosta (teoriassa 9,3 %)
8,1 % Mg kuivapainosta (teoriassa 8,4 %)
41,9 % C kuivapainosta (teoriassa 42,3 %)

Esimerkki 15:

Al,Mg-hydroksi-steearaatin $\text{Al}_9\text{Mg}_4(\text{OH})_{31}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_4$ valmistaminen

Avoimeen sekoitusastiaan pannaan 2881 g alumiinihydroksiditahnaa, jossa on 12,73 % Al_2O_3 , ja ohennetaan 1126 g:n kanssa vettä ja lisätään sitten 839 g alumiinisulfaattiliuosta, joka sisältää 4,22 % Al ja 21,62 % SO_4 sekoittaen. Annetaan seisoa yli yön, jotta mahdollinen CO_2 -kaasu voisi poistua ja lisätään sitten 154 g MgO (kaupasta saatavaa), joka sisältää 99 % MgO, sekoittaen. Tällöin ilmenee pientä lämpenemistä.

Suspension analyysi: 4,32 % Al, 4,87 % Mg, 3,85 % C.

4469 g:aan edellä olevaa suspensiota lisätään sekoittaen 1098 g natriumstearaattia suspendoituna 7000 g:aan vettä. Lämmitetään 1 h 60 °C:ssa, annetaan jäähtyä ja suodatetaan liukenematon Al,Mg-hydroksi-stearaatti. Pestään vedellä siksi kunnes ei enää voida osoittaa sulfaattia. Suodospaakku suspendoidaan vielä 10 kg:aan vettä ja suihkukuivataan. Sisääntulolämpötila on 270 °C ja ulostulolämpötila 100 °C.

Saanto: 1685 g (94 % teoreettisesta)

Kuvailu: valkeata hajutonta kiteistä jauhetta

Identifioiminen: 12,0 % Al kuivapainosta (teoriassa 12,1 %)
 4,7 % Mg kuivapainosta (teoriassa 4,9 %)
 42,4 % C kuivapainosta (teoriassa 42,7 %)

Esimerkki 16:

Al,Mg-hydroksi-stearaatin $\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_4$ valmistaminen

200 l sekoitusastiaan pannaan 11,1 kg alumiinihydroksidi-tahnaa, joka sisältää 12,3 % Al_2O_3 , ohennetaan 30 kg:n kanssa vettä ja sen jälkeen sekoitetaan joukkoon 6,8 kg alumiinisulfaatti-liuosta, joka sisältää 4,2 % Al ja 21,5 % SO_4 . Sekoitetaan 3 h ja lisätään sitten 3,1 kg MgO, jossa MgO-pitoisuus on 99 %. Tällöin esiintyy hieman lämpenemistä. Sekoitetaan vielä 3 h ja lisätään 7,2 kg natriumstearaattia ja 49 kg vettä. Sekoitetaan vielä 2 h ja käsitellään suspensiota voimakkaan leikkauksen avulla homogeenisen tahansa saamiseksi. Sekoitetaan vielä (noin 1 h) ja suodatetaan liukenematon Al,Mg-hydroksi-stearaatti suodatuspuristimella. Pestään vedellä siksi kunnes ei voida enää osoittaa sulfaattia. Suodospaakku suspendoidaan 70 kg:aan vettä ja suihkukuivataan. Sisääntulolämpötila 280 °C ja ulostulolämpötila 90 °C.

Saanto: 10,5 kg (92 % teoriasta)

Kuvailu: valkeata hajutonta kiteistä jauhetta

Identifioiminen: 6,5 % Al kuivapainosta (teoriassa 6,6 %)
 11,8 % Mg kuivapainosta (teoriassa 11,9 %)
 42,1 % C kuivapainosta (teoriassa 42,4 %)

Esimerkki 17:

Al,Mg-hydroksi-palmitaatti-stearaatin $\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})-(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$ valmistaminen

101 g Na-palmitaattia (esimerkistä 4) ja 335 g Na-stearaattia suspendoidaan 3930 g:aan vettä sekoittaen ja lisätään 2000 g:aan Al,Mg-hydroksi-sulfaatti-suspensiota, joka on valmistettu kuten esimerkissä 1. Homogenoidaan Turraxilla ja sekoitetaan 3 h huoneenlämmössä. Suodatetaan ja pestään tislattulla vedellä sulfaatista vapaaksi. Suodospaakku kuivataan 95 °C:ssa kuivauskaapissa vakiopainoon asti.

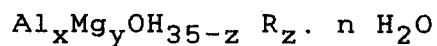
Saanto: 693 g (95 % teoreettisesta)

Kuvailu: valkeata hajutonta kiteistä jauhetta

Identifioiminen: 6,6 % Al kuivapainosta (teoriassa 6,7 %)
 11,5 % Mg kuivapainosta (teoriassa 12,0 %)
 41,4 % C kuivapainosta (teoriassa 41,8 %)

Patenttivaatimukset

1. Yhdisteet, joiden kaava on



hiilen kumi

joissa R esittää monokarboksyylihappojäännöstä R COO^- ja luvut x, y ja z täyttävät seuraavat ehdot:

$$3 \leq x \leq 9$$

$$4 \leq y \leq 13$$

$$3 \leq z \leq 5 \text{ ja}$$

$$3x + 2y = 35.$$

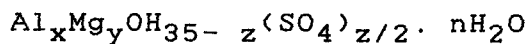
$$n = 2$$

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset yhdisteet, **tunnetut** siitä, että $x = 5$, $y = 10$ ja $z = 4$.

3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukaiset yhdisteet, **tunnetut** siitä, että jäännös R COO^- sisältää 2-22 hiiliatomia.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukaiset yhdisteet, **tunnetut** siitä, että karboksyylihappo, jonka jäännös on R COO^- , on alifaattisten monokarboksyylihappojen, erikoisesti 16-18 hiiliatomia sisältävien monokarboksyylihappojen tekninen seos.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten yhdisteiden valmistusmenetelmä, **tunnettu** siitä, että annetaan yhdisteen



jossa luvut ovat

$$3 \leq x \leq 9$$

$$4 \leq y \leq 13 \text{ ja}$$

$$3 \leq z \leq 5$$

$$3x + 2y = 35,$$

vesisuspension reagoida monokarboksyylihapon, jossa jäännös $R\text{COO}$ sisältää 2-22 hiiliatomia, kiinteään tai veteen suspendoidun alkalisuolan kanssa lämpötiloissa, jotka ovat välillä $20-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, mieluummin $20-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, sekoittaen.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että molempien reagoivien aineiden reaktio tapahtuu leik-
kausvoimien vaikutuksen alaisena.

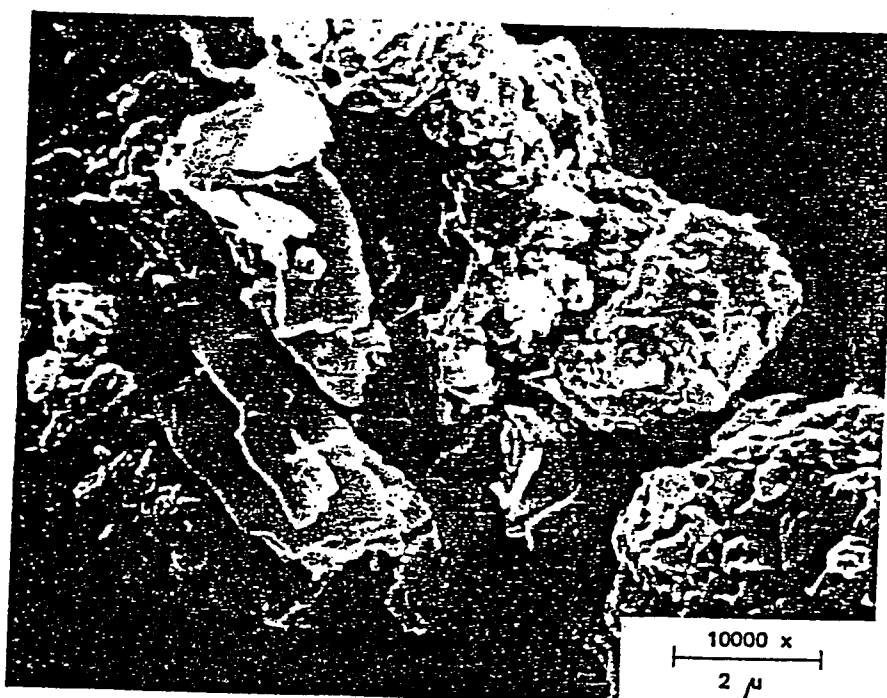
7. Patenttivaatimuksen 5 ja 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kiinteä aineosa erotetaan suodattamalla suspen-
siosta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että suodospaakku pestään vapaaksi sulfaatista.

9. Patenttivaatimusten 5-8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että suodospaakku kuivataan lämpötiloissa välillä $60-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, mieluummin välillä $80-110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

10. Patenttivaatimusten 5-9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulfaattivapaa suodospaakku suspendoidaan uudelleen veteen ja tämä suspensio suihkukuivatetaan, jolloin sisääntulolämpötila T_E on $250-350\text{ }^{\circ}\text{C}$, mieluummin $270-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja ulostulolämpötila T_A on $80-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, mieluummin välillä $90-110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kuvio 1: REM-kuva esimerkin 10 yhdisteestä



Alumiini-magnesium-hydroksi-stearaatti

**PATENTTI-JA REKISTERIHALLITUS
PATENTTIOSASTO**

TUTKIMUSRAPORTTI

[illegible]

