



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU 59611**
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10.09.1981
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 11 D 1/88 // C 07 C 101/30

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknings	3634/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	26.11.73
(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag	26.11.73
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	31.05.74
(44) Nähtävöksiäminen ja kuul.julkaisu pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.05.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	30.11.72

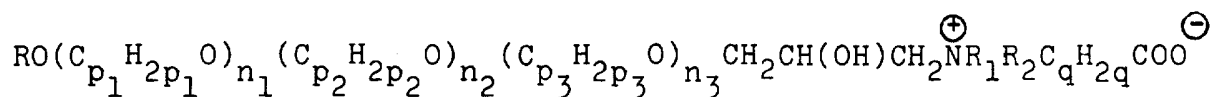
Ruotsi-Sverige(SE) 15647/72

- (71) MoDoKemi Aktiebolag, S-444 01 Stenungsund 1, Ruotsi-Sverige(SE)
- (72) Karl Martin Edvin Hellsten, Ödsmål, Eva Margareta Martinsson, Stenungsund, Ruotsi-Sverige(SE)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Puhdistusaineos, joka sisältää oksialkyleeniryhmäpitoista amfolyyttiä - Rengöringskomposition innehållande oxialkylengrupphaltig amfolyt

Esillä oleva keksintö kohdistuu betaiinityyppiseen amfolyyttiseen puhdistusaineseokseen.

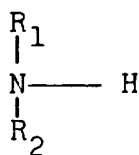
Kirjallisuudessa on selostettu lukuisia pinta-aktiivisia amfolyyttisiä yhdisteitä. Niillä on yleensä hyvä liukoisuus veteen ja hyvä pesuvaikutus, mutta tästä huolimatta niiden käyttö tensideinä on hyvin rajoitettua ja se muodostanee vähemmän kuin 1 % kokonaiskäytöstä. Tämä voidaan suurelta osalta selittää sillä perusteella, että nykyisin käytössä olevat amfolyyttitensidityypit vaativat kalliita ja mutkikkaita valmistusmenetelmiä, niin että lopputuotteen hinta tulee hyvin korkeaksi. Esimerkiksi tavallisimmat ja halvimmat betaiinit ovat hinnaltaan 5-10-kertaisia tavallisimpiin ei-ionisiin tensideihin verrattuna. Tähän asti on betaiinin valmistuksessa yleensä käytetty lähtöaineena pitkiä, monokloorattuja alkyylilyhdisteitä, mutta nämä ovat vaikeita valmistaa ja ovat siten kallishintaisia, mikä lisää suuresti lopputuotteen valmistuskustannuksia.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti on nyt aikaansaatu uusi betaiinityyppinen amfolyyttitensidi, jolla on toisaalta erittäin hyvät pesuominaisuudet ja toisaalta se on hyvin yksinkertainen ja halpa valmistaa. Keksinnön mukaiselle yhdisteelle on ominainen yleiskaava:



jossa R tarkoittaa 6-22 hiiliatomia sisältävää alifaattista tai sykloalifaattista ryhmää tai aromaattista ryhmää, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla alkyyliryhmällä, jolloin alkyyliryhmissä on kaikkiaan 4-18 hiiliatomia; R_1 ja R_2 tarkoittavat toisistaan riippumatta 1-3 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä; p_1 , p_2 ja p_3 ovat toisistaan riippumatta 2, 3 tai 4; n_1 , n_2 ja n_3 ovat toisistaan riippumatta kokonaislukuja 0-10, jolloin summa $n_1+n_2+n_3$ ei kuitenkaan saa olla suurempi kuin 10, ja q on kokonaisluku 1, 2 tai 3. Kysymyksessä oleva yhdiste liukenee hyvin veteen ja sillä on pesuvaikutus, mitkä ovat sen erikoispiirteitä. Vaahtoamisominaisuuksia voidaan hyvin yksinkertaisesti vaihdella matala- ja korkeavaahtoisen välillä muuttelemalla betaiinin hydrofobisen osan hiiliatomien lukumäärää. Uusien betaiinien yleensä edullisten ominaisuuksien perusteella on mahdollista muodostaa niistä pesuaineseoksia, joilla on erinomaiset ominaisuudet aina tarkoitettun käyttöalueen mukaisesti. Erikoisen edullisia ominaisuuksia on sellaisilla keksinnön mukaisilla yhdisteillä, joissa typpiatomit ja karboksyyliiryhmät ovat liittyneinä samaan hiiliatomiin ja joissa q edullisesti tarkoittaa kokonaislukua 1. Edelleen ovat edullisia yleensä yhdisteet, joissa p_1 , p_2 ja p_3 tarkoittavat lukua 2 tai joissa n_1 , n_2 ja n_3 tarkoittavat lukua 0.

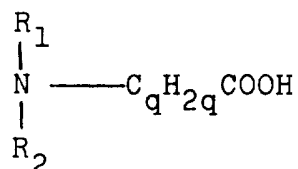
Keksinnön mukaisia yhdisteitä valmistetaan edullisesti 6-22 hiiliatomia sisältävästä alifaattisesta tai sykloalifaattisesta alkoholista tai aromaattisesta hydroksyyliyhdisteestä, joka sisältää kaikkiaan 10-24 hiiliatomia ja johon mahdollisesti sinänsä tunnetulla tavalla on liitetty eteenioksidia, propeenioksidia ja/tai buteenioksidia niin että alkyleenioksidisyksiköiden määrä on 0-10. Voidaan käyttää kaikkia buteenioksidin isomeerejä. Alifaattinen tai aromaattinen hydroksyyliyhdiste, joka siten mahdollisesti sisältää alkyleenioksidisyksiköitä, saatetaan reagoimaan epikloorihydriinin kanssa vastaavaksi klooriglyseryylietteriksi, joka on merkityksellinen välituote. Glyseryylietteri voidaan sitten aminoida ja kvaternoida joko kahdessa vaiheessa, jolloin se ensin reagoi kaavan



mukaisen dialkyyliamiinin kanssa, jossa kaavassa R_1 ja R_2 tarkoittavat samaa kuin edellä, sekä sen jälkeen suora- tai haaraketjuisen,

kaavan $\text{Hal C}_q \text{H}_{2q} \text{COOH}$

mukaisen monohalogeenikarbonihapon kanssa, jossa kaavassa Hal tarkoittaa halogeeniatomia, kuten bromia tai klooria, ja q tarkoittaa samaa kuin edellä, taikka yhdessä vaiheessa kaavan



mukaisen aminohapon kanssa, jossa kaavassa R_1 , R_2 ja q tarkoittavat samaa kuin edellä.

Molemmista reaktiomahdollisuuksista pidetään parempana reaktiota aminohapon kanssa, koska se aikaansaa käytännöllisesti katsoen vain keksinnön mukaisia yhdisteitä. Sitävastoin voidaan glyseryylietterin ja dialkyyliamiinin välisellä reaktiolla saada ei-toivottua kvartääristä yhdistettä, jos glyseryylietteriyhdisteen määrää ei tarkoin valvota. Sitäpaitsi on yllättäen ilmennyt, että glyseryylietteriyhdiste ja aminohappo voivat alkalisen läsnäollessa reagoida keskenään ja antaa tulokseksi vastaavaa kvartääristä yhdistettä niin suurena saaliina kuin yli 95 %.

Hydroksyyliyhdisteen, mahdollisesti alkyleenioksidijohdannaisen muodossa olevan, ja epikloorihydriinin välinen reaktio suoritetaan lämpötilassa noin 100-150°C katalysaattorin läsnäollessa. Katalysaattoreina ovat osoittautuneet erinomaisiksi erikoisesti SnCl_4 , BF_3 ja HClO_4 , ja niiden avulla saadaan nopea, helposti valvottava reaktio, mutta myös muut happamat katalysaattorit, kuten tolueenisulfonihappo ja rikkihappo, ovat käyttökelpoisia. Alkoholiyhdisteen täydellisen reaktion aikaansaamiseksi lisätään epikloorihydriiniä tavallisesti ylimäärin. Klooriglyseryylietterin aminoiminen sekundäärisellä amiinilla suoritetaan alkalinen, esim. natriumhydroksidin läsnäollessa, lämpötilassa noin 100-150°C. Tavallisesti reaktio suoritetaan polaarisen liuottimen läsnäollessa, esim. veden tai pienimolekyylisen alkoholin, kuten metanolin, etanolin, monoetyleeniglykolin, dietyleeniglykolin, etyylidiglykolin tai etyyliglykolin. Jotta aminoimisvaiheessa ei tapahtuisi kvaternoitumista, tulee dialkyyliamiinin ja klooriglyseryylietterin välisen moolisuhteen alkuvaiheessa olla ainakin 3, ja lämpötila ei tämän moolisuhteen vallitessa saa olla alempi kuin 140°C. Suuremmilla moolisuhteilla lämpötila voidaan alentaa 100°C:en. Tertiäärisen amiinin kvaternoiminen halogeenikarbonihapon kanssa suoritetaan neutraloidussa vesiliuoksessa,

jolloin reaktiolämpötila on 50-100°C ja reaktioaika noin 2-6 tuntia. Jos tertiäärinen amiini sisältää enemmän kuin 14 hiiliatomia, on osoittautunut edulliseksi lisätä vielä glykoliyhdistettä, kuten etyyli glykolia, toisaalta amiinin liukoisuuden parantamiseksi, toisaalta reaktioseoksen viskositeetin alentamiseksi. Jos klooriglyseryylietteri saatetaan reagoimaan aminohapon kanssa, reaktio suoritetaan neutraalissa tai hieman emäksisessä pH:ssa, edullisesti pH-välillä 7-10. Liuottimen tulee olla polaari ja periaatteessa voidaan käyttää samaa liuotinta kuin aminoitaessa dialkyyliamiinilla. Reaktiolämpötila on edullisesti välillä 50-140°C ja reaktioaika on noin 15 minuutista noin 3 tuntiin.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa myös vaihtelemalla edellä sanottuja menetelmiä. Siten voidaan klooriglyseryylietteri saattaa reagoimaan ammoniakin tai primäärisen amiinin kanssa, jossa on metyyli- tai etyyli substituentti, sekä sen jälkeen lisätä muita alkyleenisubstituentteja metyyli- tai etyylikloridin taikka dimetyyli- tai dietyylisulfaatin avulla. Myöskin voidaan käyttää monoalkyyli substituoitua aminohappoa ja suorittaa kvaternoiminen jonkin edellämainitun reagoivan aineen avulla. Tällaiset menetelmät ovat kuitenkin mutkikkaampia kuin aikaisemmin selostetut ja sisältävät useampia reaktiovaiheita, samalla kun niillä aikaansaadaan suurempi määrä sivutuotteita ja pienempi saalis.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistuksessa käytettävät 6-22 hiiliatomia sisältävät alifaattiset alkoholit voivat olla sekä synteettisiä että luonnontuotteista johdettuja. "Luonnontuotteista" johdetut, nk. rasva-alkoholit valmistetaan tavallisesti pelkistämällä rasvahappoja tai rasvahappoestereitä, jotka on saatu kasviöljyistä, kuten kookosöljystä, palmuöljystä, soijaöljystä, pellavaöljystä, maissiöljystä tai risiiniöljystä, eläinkunnasta saaduista öljyistä tai rasvoista, kuten kalaöljystä, valaanöljystä, talista tai ihrasta. Esimerkkeinä sopivista alkoholeista voidaan mainita seuraavat: dekyylialkoholi, lauryylialkoholi, myristyylialkoholi, setyylialkoholi, stearyylialkoholi, eikosyylialkoholi, oleylialkoholi tai eikosenyylialkoholi. Synteettiset alkoholit valmistetaan edullisesti Ziegler-menetelmällä tai oksomenetelmällä. Useimmissa oksomenetelmällä valmistetuissa alkoholeissa on yksi tai useampia haaroittuneita hiiliketjuja, joten tässä tapauksessa isomeerien lukumäärä voi olla suuri. Näiden alkoholien fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet muistuttavat paljon suoraketjuisten primääristen alkoholien ominaisuuksia.

Paitsi alifaattisia alkoholeja voidaan käyttää myös sykloalifaattisia ja aromaattisia hydroksyyliyhdisteitä lähtöaineina. Sopivia sykloalifaattisia alkoholeja ovat sykloheksanoli, sykloheptanoli, syklo-oktanoli, syklo-dodekanoli ja sykloheksadekanoli. Sopivista aromaattisista hydroksyyliyhdisteistä mainitaan erikoisesti syntetisestisesti valmistetut mono- ja dialkyyli-substituoidut fenolit, kuten oktyylifenoli, nonyyylifenoli, dodekyyylifenoli, heksadekyyylifenoli, dibutyylifenoli, dioktyylifenoli ja dinonyylifenoli.

Sopivia diamiineja ovat dimetyyliamiini ja dietyyliamiini, joita molempia on kaupallisesti saatavissa. Halogeenikarbonihapon tulee olla α -monohalogenoitu, jotta saadaan nopea reaktio tertiäärisen amiinin kanssa. Esimerkkejä edullisista α -monohalogeenikarbonihapoista ovat monokloorietikkahappo, α -monoklooripropionihappo ja α -monokloorivoihappo. Keksinnön mukaisesti käyttökelpoisimpia aminokarbonihappoja ovat α -aminokarbonihapot, vaikkakin myös esim. β -aminokarbonihappoja voidaan periaatteessa käyttää. Aminohapoista voidaan erikoisesti mainita dimetyyliglysiini, dimetyylialaniini ja dimetyyli-valiini.

Keksinnön mukainen amfolyytti voi olla aineosana sekä nestemäisissä että kiinteissä aineeseoksissa, jotka on tarkoitettu erilaisten aineiden, kuten tekstiilien, metallien, muovin, nahan, puun, kiven, lasin, porsliinin, maalattujen pintojen jne. pesuun ja puhdistukseen sekä taloudessa että teollisuudessa. Muita käyttöalueita ovat käyttö tukanpesuaineisiin, parranajovoiteisiin, kylpyvahtoihin ja niiden tapaisiin, henkilökohtaiseen hygieniaan tarkoitettuihin tuotteisiin.

Pesuaine-seokset, jotka sisältävät keksinnön mukaista amfolyyttiä, sisältävät luonnollisesti pesuaine-seoksissa tavallisesti olevia aineosia. Siten ne voivat sisältää kompleksinmuodostajan. Aine-seokset voivat sisältää joko epäorgaanista tai orgaanista kompleksinmuodostajaa. Sopivia epäorgaanisia kompleksinmuodostajia ovat natrium- ja kaliumpyrofosfaatit, natriumfosfaatti, natriumtripolyfosfaatti ja natriumheksametafosfaatti. Orgaanisista kompleksinmuodostajista ovat tärkeimpiä alkeenifosfonaatti, aminokarbonihappojen suolat, esim. etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA), nitrilotrietikkahappo (NTA), hydroksietyleenidiamiinitrietikkahappo (HEDTA), hydroksietyyli-iminodietikkahappo (HEIDA) ja dietyleenitriamiinipentaetikkahappo (DPTA), oksikarbonihappojen suolat, kuten sitruunahapon, oksi-

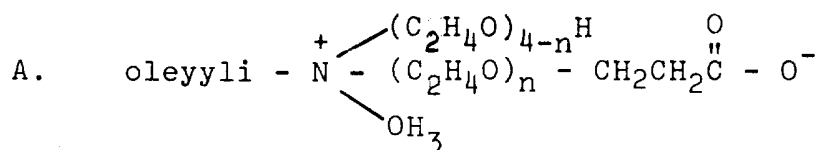
dietikkahapon ja glukonihapon, sekä polykarbonihappojen suolat, kuten polymaleiinihapon, polyitakonihapon ja polyakryylihapon. Kompleksinmuodostajan määrä on tavallisesti pienempi kuin 40 %, edullisesti 10-30 % aineseoksen painosta laskettuna. Muita lisäaineita ovat valkaisuaineet, kuten natriumperboraatti, natriumperkarbonaatti, natriumperpyrofosfaatti ja kaliumpersulfaatti; likaa suspendoivat aineet, kuten karboksimeetyyliselluloosa ja polyvinyylipyrrolidoni; täyteaineet, kuten natriumsulfaatti, natriumkloridi ja karbamidi; puskuriaineet, kuten fosfaattien, karbonaattien, boraattien ja silikaattien alkalisuolat sekä natrium- ja kaliumhydroksidi; vaahtoa vaimentavat aineet; optiset valkaisuaineet; entsyymit; väriaineet; bakteereja tappavat aineet; korroosion estoaaineet, kuten alkyylipolyalkyleeni, glykolieetterifosfaatti, bentstriatsoli, rasvahapposaippuat, natriumaluminaatti ja natriumsinkaatti; kostutusaineet; tekstiilien pehmittimet; parfyymit jne.

Aineseos voi keksinnön mukaisen amfolyytin lisäksi sisältää myös muita pinta-aktiivisia yhdisteitä, jotka ovat luonteeltaan anionisia, ei-ionisia, kationisia tai amfolyyttisiä. Anioniset pinta-aktiiviset aineet ovat lähinnä saippuoita, alkyylisulfaattia, alkyylieetterisulfaattia, alkyyliaryylisulfaattia, hydroksialkyylisulfonaattia, alkyylisulfonaattia tai alkenyylisulfonaattia. Ei-ioniset pinta-aktiiviset yhdisteet voivat olla alkyleenioksidijohdannaisia, edullisesti etyleenioksidijohdannaisia, rasva-alkoholien, sekundääristen alkoholien, sykloalifaattisten alkoholien, monoalkyyliifenolien ja dialkyyliifenolien kanssa. Kationisista ja amfolyyttisistä yhdisteistä voidaan mainita alkyyliaminosuolat ja kvaternääriset ammoniumsuolat, joissa on 1 tai 2 alkyyliryhmää ja vastaavasti alkyyliaminomonokarbonihapot, alkyyliaminodikarbonihapot, betaiinit ja sulfobetaiinit.

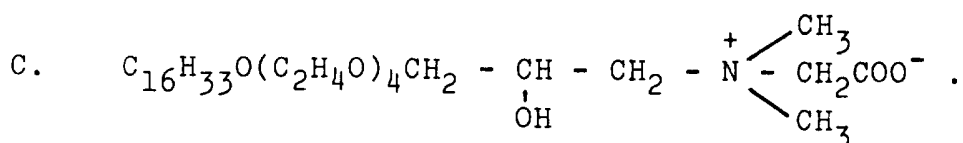
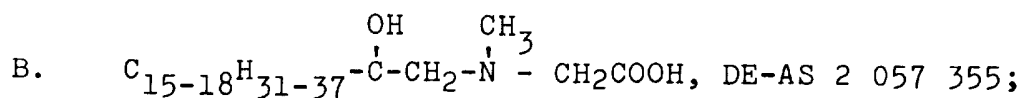
Esillä olevaa keksintöä havainnollistaa vielä seuraavat esimerkit. Esimerkeissä A ja B verrataan keksinnön mukaista puhdistusaineseosta DE-hakemusjulkaisujen 1 493 552 ja 2 057 355 ja US-patenttijulkaisun 3 116 125 mukaisiin seoksiin.

Vertailuesimerkki A

Keksinnön mukaisen amfolyyttipesuaineen pesuvaikutusta verrattiin DE-hakemusjulkaisujen 1 493 552 ja 2 057 355 mukaisiin pesuaineisiin suorittamalla pesukoe Terg-O-Tometer-laitteessa, jolloin lämpötila oli 60°C, pH-arvo 10, veden kovuus 1,2° dH ja pesuainepitoisuus 0,75 g/l, ja jolloin pesuaineena käytettiin jotakin seuraavista:



jossa n on luku 0-4, DE-AS 1 493 552;



Yhdisteet A ja B ovat vertailuyhdisteitä ja yhdiste C on keksinnön esimerkin 3 mukainen yhdiste.

Pestävänä materiaalina käytettiin keinotekoisesti pigmentti-liattua puuvillakangasta.

Kankaan heijastus mitattiin ennen ja jälkeen pesun ja mitaustulokset laskettiin uudelleen Kubelka-Munkin yhtälön mukaan:

$\frac{K}{S} = (1 - R)^2 / 2R$, jossa R on heijastus, K on heijastuskerroin ja S on valon hajaantumiskerroin, W.G. Kappler and R.C. Davies; Detergency, Theory and Test Method, Part 1, New York, 1972, p. 387-392. Suhteen K/S suhteellinen pienentyminen ilmaisee pesuvaikutuksen. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

<u>Yhdiste</u>	<u>% pesussa puuvillasta irronnut pigmenttilika</u>
A	30,3
B	37,0
C	70,3

Tuloksista nähdään, että keksinnön mukainen amfolyytti C omaa pesuvaikutuksen, joka on selvästi parempi kuin yhdisteiden A ja B pesuvaikutus.

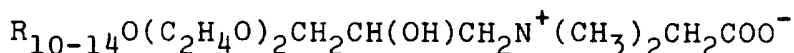
Vertailuesimerkki B

1. Keksinnön mukaisten yhdisteiden vaahtoamista verrattiin US-patenttijulkaisun 3 116 125 mukaiseen yhdisteeseen käyttämällä pinta-aktiivisten aineiden vaahtoamistestaukseen sopivaa kelaa (reel). Pesuainetta käytettiin 1,2 g/l, veden kovuuden ollessa 17° dH ja lämpötilan 60°C. Saatiin seuraavat tulokset.

Amfolyytti	Vaahtoaminen	
	0	1 min
$C_{10-14}OCH_2CH(OH)CH_2N^+(CH_3)COO^-$ (vertailuyhdiste)	220	220
Esim. 1 mukainen amfolyytti	130	125
Esim. 2 mukainen amfolyytti	45	10
Esim. 3 mukainen amfolyytti	60	55

Taulukosta 2 käy ilmi, että keksinnön mukaiset yhdisteet vaahtoavat huomattavasti vähemmän kuin vertailuyhdiste. Keksinnön mukaisten yhdisteiden sisältämät oksialkyleeniryhmät vaikuttavat vaahtoamista voimakkaasti vähentäen.

2. Vaahtoamista seurattiin myös tavanomaisessa sylinteripesukoneessa ja vertailuyhdisteenä käytettiin US-patentin 3 116 125 mukaista amfolyyttistä yhdistettä.



$R_{10-14}OCH_2CH(OH)CH_2N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$, joista ensiksi mainittu on keksinnön

mukainen yhdiste ja jälkimmäinen US-patentin 3 116 125 mukainen yhdiste.

Pesukone oli 3 litran sylinteripesukone, joka ottaa 16 litraa vettä pesukertaa kohden. Suoritettiin yksi pesuvaihe maksimilämmöllä 60°C, käyttäen 2 kg puuvillafroteeta pestävänä materiaalina veden kovuuden ollessa 300 ppm $CaCO_3$:ksi laskettuna.

Kummassakin kokeessa käytettiin 19,2 g amfolyyttiä (laskettuna aktiivisena pitoisuutena) ja 19,2 g $K_2P_2O_7$. Pestäessä keksinnön mukaisella pesuaineseoksella vaahto täytti pesusylinterin puoleen väliin eikä mitään ylitsevaahtoamista tapahtunut. Viimeisen huuhtelun jälkeen sisälsi huuhteluvesi vain pienen määrän vaahtoa. Käytettäessä US-patentin 3 116 125 mukaista amfolyyttistä puhdistusaineseosta voitiin todeta voimakasta ylivaahoamista koko pesujakson aikana. Pesusylinteri oli täynnä vaahtoa viimeisenkin (neljännen) huuhtelun jälkeen. Kokeen tuloksesta nähdään, että keksinnön mukainen amfolyyttinen pinta-aktiivinen aine soveltuu hyvin käytettäväksi sylinteripesukoneisiin tarkoitetuissa pesuaineseoksissa, vertailuyhdisteen ollessa käyttökelvoton tähän tarkoitukseen liian voimakkaan vaahtoamistaipumuksensa vuoksi.

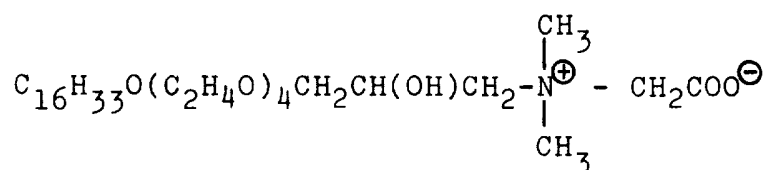
Esimerkki 1

Sekoittimella, lämmittimellä ja palautusjäähdyttäjällä varustettuun lasipulloon kaadettiin 1 mooli (418 g) yhdistettä $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_4H$, sekä lämmitettiin se $75^{\circ}C$:een, jonka jälkeen siihen lisättiin epikloorihydriiniä sekä $SnCl_4$:a. Seos kuumennettiin $125^{\circ}C$:een, sitä sekoitettiin jatkuvasti ja seosta pidettiin tässä lämpötilassa 2 tuntia. Jäljellä oleva epikloorihydriini poistettiin käsittelemällä tuotetta tyhjössä.

510 g saatua tuotetta, mikä vastasi 1 moolia, aminoitiin dimetyyliamiinilla lisäämällä sitä 14 %:sena etanoliliuoksena ja kuumentamalla seosta autoklaavissa $150^{\circ}C$:een lämpötilassa 1 tunnin ajan koko ajan sekoittaen. Tämän jälkeen seos jäähdytettiin ja siihen lisättiin $NaOH$:a, minkä jälkeen ylimääräinen dimetyyliamiini ja etanoli poistettiin tyhjötislauksen avulla $50^{\circ}C$:ssa. Saatu tuote analysoitiin titraamalla jääetikkaan liuotetulla perkloorihapolla ja ilmeni, että se sisälsi yksinomaan tertiääristä amiinia.

Saatua tertiääristä amiinia liuotettiin 1 paino-osa, mikä vastaa 0,5 moolia, seokseen, joka sisälsi 0,5 paino-osaa etyleeniglykolia sekä 1,0 paino-osaa vettä. Seos lämmitettiin $70^{\circ}C$:een ja siihen lisättiin 0,6 moolia 40-prosenttista monokloorietikkahapon vesiliuosta, joka oli neutraloitu natriumhydroksidilla, niin että pH oli 7, tunnin aikana. Reaktio sai jatkua tässä lämpötilassa vielä tunnin, ja sen jälkeen $90^{\circ}C$:ssa 2 tuntia. pH pidettiin tänä aikana arvossa 9-10 natriumhydroksidilisäyksen avulla. Tuoteseos, joka oli helposti juoksevaa ja kirkasta, analysoitiin, ottaen huomioon jäljellä oleva tertiäärinen amiini, jonka havaittiin reagoineen 98-prosenttisesti. Kloridipitoisuus-analyysi osoitti

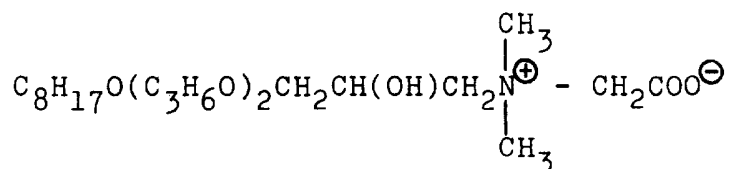
klooriasetaatin reaktion tapahtuneen 100-prosenttisesti. Valmistettu amfolyytti oli seuraava:



Kuviossa 1 on esitetty tämän yhdisteen IR-diagrammi.

Esimerkki 2

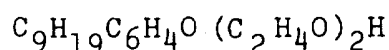
Samalla tavalla kuin aikaisemmissa esimerkeissä valmistettiin amfolyyttitensidiä. Ainoana erona oli se, että hydroksyyliipitoisena yhdisteenä käytettiin propyleenioksidijohdannaista, jonka kaava oli $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{H}$. Saatu lopputuote, jonka kaava oli



oli nestemäinen ja kirkas ja sillä oli hyvät puhdistusominaisuudet. Kokonaissaalis hydroksyyliyhdisteestä laskettuna oli noin 96%.

Esimerkki 3

Yhteen mooliin kaavan

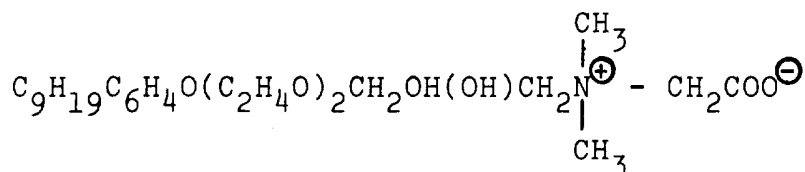


mukaista nonyyliifenolietyleenioksidijohdannaista liitettiin additioreaktiolla 1,1 moolia epikloorihydriiniä samalla menetelmällä kuin edellä olevissa esimerkeissä.

80 g (0,2 moolia) tuotetta sekoitettiin 67,5 g:n kanssa 40-prosenttista dimetyyliamiinin (0,6 moolia) vesiliuosta. Reaktioseos sai seistä 2 tuntia lämpötilassa 150°C . Muodostunut suolahappo neutraloitiin 8,32 g:lla natriumhydroksidia, minkä jälkeen seos kaadettiin erotussuppiloon ja ylempi kerros, joka sisälsi tertiäärisen amiinin, erotettiin. Amiinifaasiin liuennut dimetyyliamiini poistettiin tyhjöhaihduuttamalla. Tuote analysoitiin titraamalla perkloorihapolla, joka oli liuotettu jäätikkaan, sekä natriumlauryyli sulfaattilla pH:ssa 11, ja se osoittautui 95-prosenttisesti tertiääriseksi amiiniksi eikä sisältänyt kvartäärisiä yhdisteitä.

58 g amiinia liuotettiin seokseen, joka sisälsi 61 g vettä sekä 26 g etyleenidiglykolia. Seos lämmitettiin 70°C :en ja sen jälkeen lisättiin tunnin aikana tipottain natriumhydroksidilla neut-

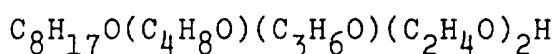
raloitua monokloorietikkahapon 40-prosenttista vesiliuosta, niin että lisätyn kloorietikkahapon kokonaismäärä oli 15,7 g. Vielä tunnin kuluttua lämpötila nostettiin 90°C:een. Reaktio keskeytettiin 3 tunnin kuluttua tässä lämpötilassa, jolloin 97 % tertiääristä amiinista oli reagoinut, ja oli muodostunut 99 % kloridioneja teoreettisesta määrästä. Tuote, joka esittää kaavaa



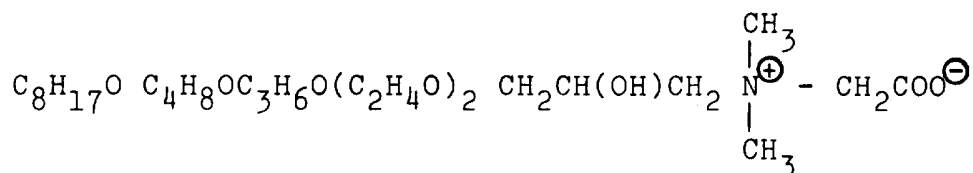
oli huoneen lämpötilassa sakeudeltaan siirappimainen ja sillä oli hyvät puhdistavat ominaisuudet. Kuviossa 2 on esitetty tämän yhdisteen IR-diagrammi.

Esimerkki 4

Samalla tavalla kuin esimerkissä 2 valmistettiin amfolyyt-titensidiä, jolloin erona oli se, että hydroksyyliiryhmiä sisältävänä yhdisteenä käytettiin kaavan



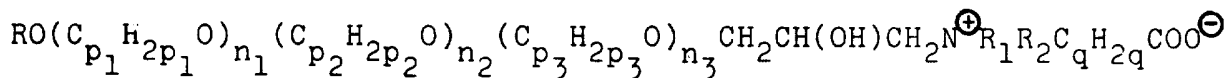
mukaista alkyleenioksidijohdannaista. Saadun lopputuotteen kaava oli



ja tuotteella oli hyvät puhdistavat ominaisuudet. Saalis 95 %.

Patenttivaatimukset

1. Puhdistusaineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään yhtä oksialkyleeniryhmäpitoista amfolyyttiä, jolla on yleinen kaava

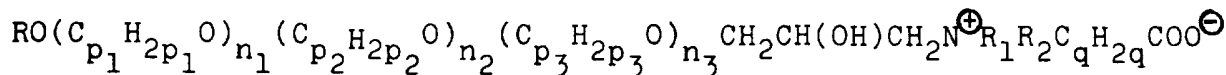


jossa R tarkoittaa alifaattista tai sykloalifaattista ryhmää, jossa on 6-22 hiiliatomia, tai aromaattista ryhmää, jossa on yksi tai useampi alkyyliryhmä, joissa on yhteensä 4-18 hiiliatomia alkyyliryhmissä, R_1 ja R_2 tarkoittavat toisistaan riippumatta 1-3 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä, p_1 , p_2 ja p_3 tarkoittavat toisistaan riippumatta kokonaislukuja 2, 3 tai 4, n_1 , n_2 ja n_3 ovat lukuja välillä 0 ja 10, jolloin yhteenlaskettu summa $n_1 + n_2 + n_3$ on 1-10 ja q on kokonaisluku 1, 2 tai 3.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että typpi- ja karboksyyli-ryhmä ovat sitoutuneet samaan hiiliatomiin.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että R_1 ja R_2 tarkoittavat metyyliryhmiä ja q on kokonaisluku 1.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että p_1 , p_2 ja p_3 tarkoittavat kokonaislukua 2.

Patentkrav

1. Rengöringskomposition, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller minst en oxialkylengrupphaltig amfolyt med den allmänna formeln



där R betecknar en alifatisk eller cykloalifatisk grupp med 6-22 kolatomer eller en aromatisk grupp med en eller flera alkylgrupper med sammanlagt 4-18 kolatomer i alkylgruppen, R_1 och R_2 betecknar oberoende av varandra alkylgrupper med 1-3 kolatomer, p_1 , p_2 och p_3 är oberoende av varandra heltalen 2, 3 eller 4, n_1 , n_2 och n_3 är tal från 0 till 10, varvid den sammanlagda summan av n_1 , n_2 och n_3 är 1-10, och q är heltalet 1, 2 eller 3.

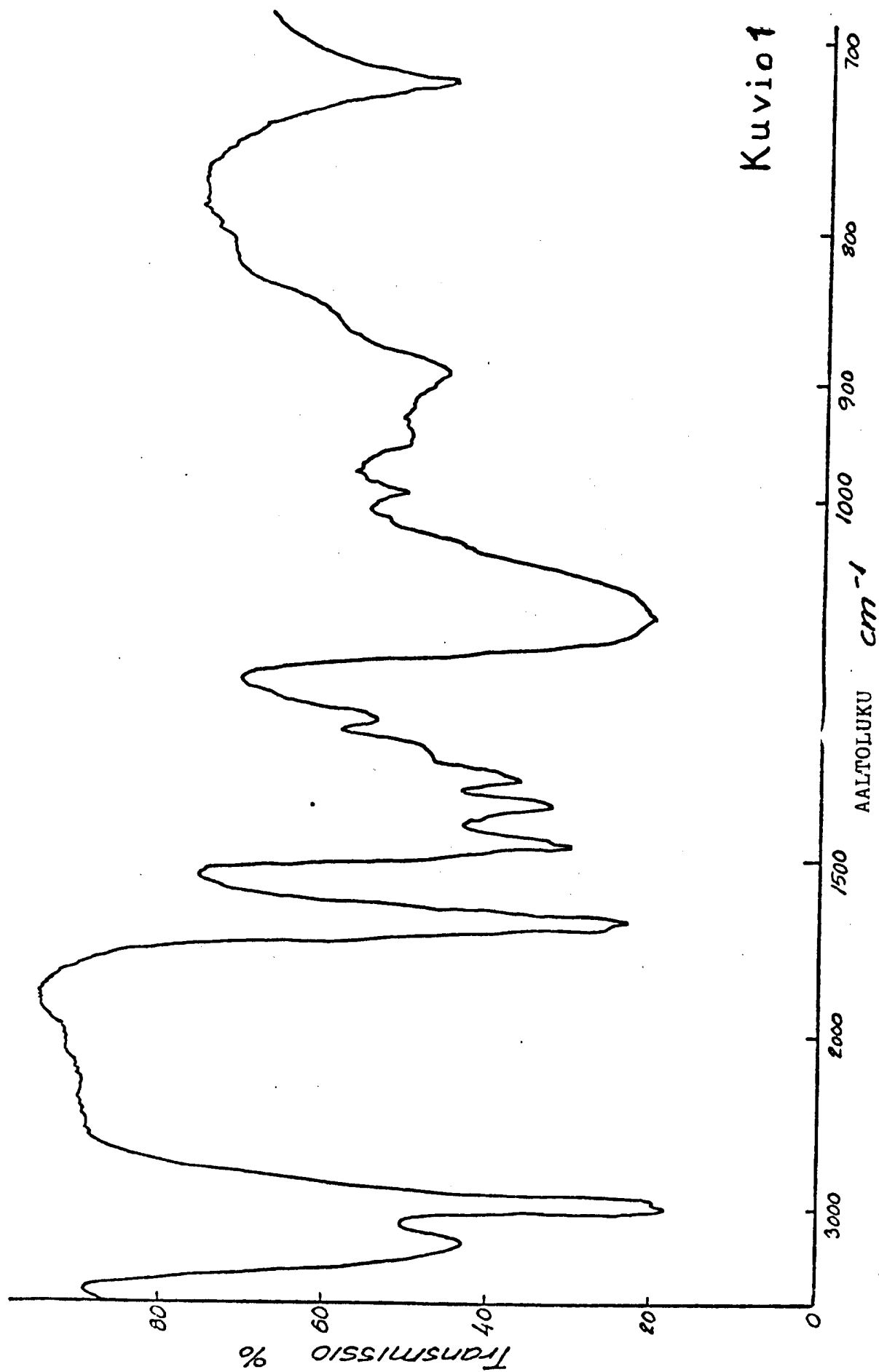
2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att kväveatomen och karboxylgruppen är bundna till samma kolatom.
3. Komposition enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k-

n a d av att R_1 och R_2 betecknar metylgrupper och att q är heltalet 1.

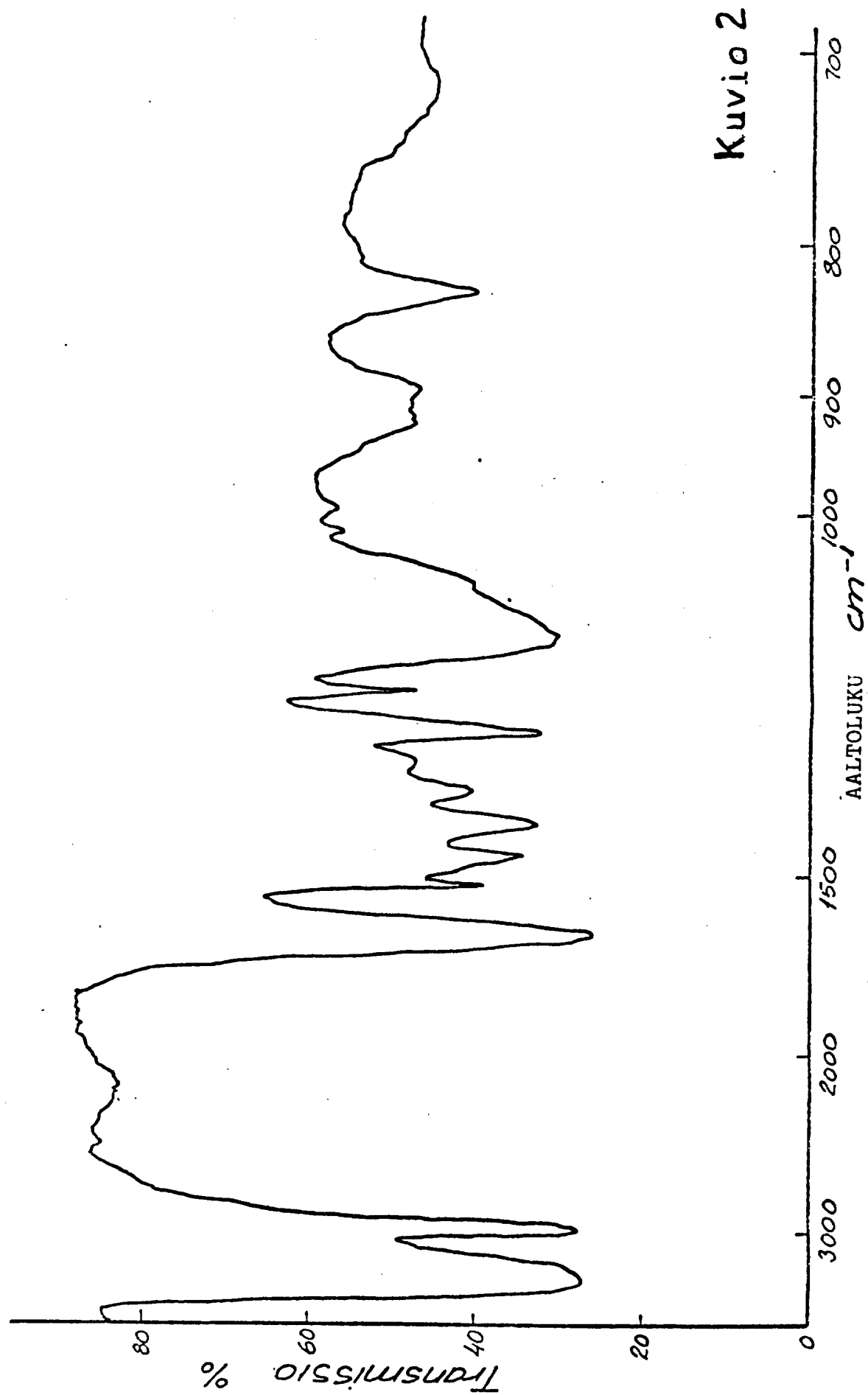
4. Komposition enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e -
t e c k n a d av att p_1 , p_2 och p_3 är heltalet 2.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 989 547 (260-348), 3 116 125 (44-68),
3 636 114 (C 07 C 93/02), 3 649 677 (C 07 C 101/00).



Esimerkin 1 mukaisen yhdisteen IR-diagrammi



Esimerkin 3 mukaisen yhdisteen IR-diagrammi