



C (45) Patentti virallinen
lähentö 1911.11.14 08 00 1903

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 07 C 143/12

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansöknung	813681
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	19.11.81
(23) Alkuperä - Giltighetsdag	19.11.81
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	20.05.82
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.04.88
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	19.11.80
28.09.81 USA(US) 208371, 306129	
Toteennäytetty - Styrkt	

(71) National Starch & Chemical Corp., 10 Finderne Avenue, Bridgewater, New Jersey, USA(US)

(72) Martin M. Tessler, Edison, New Jersey,
Dennis V. Neigel, Whitehouse Station, New Jersey, USA(US)

(74) Oy Borenus & Co Ab

(54) Menetelmä 3-kloori-2-sulfopropionihapporeagenssin ja sen vesiliuoksen valmistamiseksi sekä hapon eristäminen - Förfarande för framställning av ett 3-klor-2-sulfopropionsyrareagens och dess vattenlösning samt separering av syran

(57) Tiivistelmä

Esitetään parannettu uusi menetelmä 3-kloori-2-sulfopropionihappo-reagenssin vesiliuoksen valmistamiseksi, minkä menetelmän mukaan muodostetaan reaktioseos lisäämällä akryylihappoa kloorisulfonihappoon, joka pysytetään noin 45...130 °C:ssa, pidetään seos noin 60...130 °C:ssa noin 2...6 tuntia ja lisätään riittävästi vettä muodostuneeseen vedettömään reagenssiin reagoimattoman kloorisulfonihapon hajottamiseksi ja reagenssin laimentamiseksi kiinteiden aineiden pitoisuuteen noin 50...95%, edullisesti 70...90%. Reagenssi voidaan tislata alipaineessa jäljellä olevan kloorivetyhapon poistamiseksi. Kiteinen 3-kloori-2-sulfopropionihappo voidaan eristää reagenssin vesiliuoksesta, jonka kiinteiden aineiden pitoisuus on yli 80% mutta alle 95%, edullisesti on 85...90%.

(57) Sammandrag

Anföras ett förbättrat nytt förfarande för framställning av en vattenlösning av ett 3-klor-2-sulfopropionsyra-reagens, enligt vilket förfarande man bildar en reaktionsblandning genom att tillsätta akrylsyra till klorsulfonsyra som hålls vid ca 45 till 130 °C, håller blandningen vid ca 60 till 130 °C för ca 2 till 6 timmar, och tillsätter tillräckligt vatten till det erhållna vattenfria reagenset för att sönderdelas den oreagerade klorsulfonsyran och utspäda reagenset till en fastämneshalt om ca 50 till 95%, lämpligen 70 till 90%. Reagenset kan destilleras i vakuum för att avlägsna kvarbliven klorvätesyra. Kristallinsk 3-klor-2-sulfopropionsyra kan isoleras från en vattenlösning av reagenset vid en fastämneshalt över 80% men under 95%, lämpligen vid 85 till 90%.

Menetelmä 3-kloori-2-sulfopropionihappo-
reagenssin ja sen vesiliuoksen valmistamiseksi
sekä hapon eristäminen
Förfarande för framställning av ett 3-klor-2-sulfo-
propionsyrareagens och dess vattenlösning
samt separering av syran

Keksinnön kohteena on uusi ja parannettu menetelmä 3-kloori-2-sulfopropionihappo-reagenssin ja sen vesiliuoksen valmistamiseksi akryylihaposta ja kloorisulfonihaposta, joka vesiliuos on helposti kaadettavissa 25 °C alemmissa lämpötiloissa. Keksinnön kohteena on myös 3-kloori-2-sulfopropionihapon eristäminen kiteisenä.

Teknisessä kirjallisuudessa on esitetty kaksi perusmenetelmää 3-kloori-2-sulfopropionihappo-reagenssien valmistamiseksi. Toisen menetelmän mukaan sulfonoidaan 3-klooripropionihappo rikkitrioksidilla (Bull. Soc. Chim. Fr. (7-8), Part 2, 2266, 1973) ja toisen mukaan saatetaan akryylihappo ja kloorisulfonihappo reagoimaan keskenään (ks. em. julkaisua Bull. Soc. Chim. Fr. ja US-patenttia nro 2.895.987).

Sulfonointimenetelmä edellyttää 3-kloori-propionihapon lisäämistä jäädyttäen nestemäiseen rikkitrioksidiin. Tämän jälkeen seos homogenoidaan, lämmitetään 80 °C:een ja pidetään 80 °C:ssa 24 tuntia ja jäädytetään. Muodostunut siirappimainen massa sisältää noin 90% 3-kloori-2-sulfopropionihappoa, 3,5% reagoimatonta 3-klooripropionihappoa ja 6,5% rikkitrioksidia. Tällä menetelmällä on useita haittoja, nimittäin toinen reagensseista eli 3-klooripropionihappo on suhteellisen kallista ja toisen reagenssin eli rikkitrioksidin käsittely on vaikeaa. Lisäksi reagenssi on lisättävä alhaisissa lämpötiloissa, reaktioseos on homogenoitava ja hitaasti lämmitettävä lopulliseen reaktiolämpötilaan.

Edellä mainittu US-patentti esittää 3-kloori-2-sulfopropionihapon väliyhdisteenä, jota ei eristetä. Puoli moolia kloorisulfonihappoa lisätään tiputtaen akryylihappoon, ja tämä tiputtaen tapahtuva lisääminen on välttämätöntä, koska nopea lisääminen saattaa lämpötilan nousemaan noin 145 °C:een. Tämän jälkeen seos jäähdytetään 80 °C:een, jäljellä oleva kloorisulfonihappo lisätään tässä lämpötilassa noin 10...15 minuutin kuluessa ja seosta sekoitetaan 2 tuntia 65...90 °C:ssa, minkä jälkeen se jäähdytetään.

Menetelmä, jossa kloorisulfonihappo lisätään akryylihappoon, voi olla erittäin vaarallinen suurimittaisissa reaktioissa. Reagenssin lisääminen aiheuttaa äärimmäisen eksotermisen reaktion ja vaatii jäähdyttämistä ja kloorisulfonihapon hyvin hidasta lisäämistä, minkä jälkeen hitaasti lämmitetään reaktiolämpötilaan 80 °C. Jos lämpötila tulee liian korkeaksi lisäämisen aikana, tai jos reaktioseos jäähdytetään liian nopeasti 80 °C:een, lämpenee reaktioseos nopeasti noin 150 °C:een, ja lopullinen tuote voi muodostua liukenemattomana kumimaisena massana, joka todennäköisesti on polyakryylihappoa.

Toinen mainitussa ranskalaisessa julkaisussa selitetty menetelmä edellyttää akryylihapon lisäämistä kloorisulfonihappoon, joka pidetään 0...10 °C:ssa. Tämän jälkeen seos lämmitetään hitaasti 80 °C:een, pysytetään tässä lämpötilassa 20 tuntia ja jäähdytetään. Täten saatu reagenssi sisältää noin 90% 3-kloori-2-sulfopropionihappoa, 2% 3-klooripropionihappoa ja 8% kloorisulfonihappoa.

Menetelmällä, jonka mukaan akryylihappo lisätään kloorisulfonihappoon, on useita haittoja, nimittäin lisääminen alhaisessa lämpötilassa (0...10 °C) ja pitkä reaktioaika (20 tuntia), mutta vieläkin tärkeämpää on, että on lämmitettävä hitaasti 80 °C:een vaarallisen eksotermisen reaktion välttämiseksi.

Kummankaan menetelmän mukaan valmistettu reagenssi ei myöskään ole täysin tyydyttävä. Se on ruskeaa nestettä, joka on suhteellisen ohutta yli 35 °C lämpötiloissa, hyvin paksua mutta vielä kaadettavissa 25 °C:ssa ja erittäin viskoosista eikä enää helposti kaadettavissa alemmissa lämpötiloissa. Se sisältää reagoimatonta kloorisulfonihappoa, ja tämän reagoimattoman hapon pieni höyrynpaine johtaa happameen höyryämiseen reagenssia kaadettaessa. Toinen käsittelyongelma voi esiintyä talviaikaan alhaisissa lämpötiloissa varastoitaessa, jolloin reagenssia ei voida pumpputa eikä kaataa varastotynnyreitä lämmitämättä.

Tästä syystä on yritetty keksiä turvallisempi ja nopeampi menetelmä vedettömän 3-kloori-2-sulfopropionihappo-reagenssin valmistamiseksi ja sellaisen reagenssin vesiliuoksen valmistamiseksi, joka ei sisällä reagoimatonta kloorisulfonihappoa, ja joka voidaan kaataa myös alemmissa lämpötiloissa, minkä lisäksi 3-kloori-2-sulfopropionihappo halutaan saada entistä puhtaampana.

Keksinnön tarkemmat kohteet ilmenevät patenttivaatimuksista, jolloin keksinnön mukaan saadaan uusi ja parempi menetelmä 3-kloori-2-sulfopropionihappo-reagenssin vesiliuoksen valmistamiseksi muodostamalla kloorisulfonihapon ja akryylihapon reaktioseos ja lämmittämällä reaktioseosta noin 60...130 °C:ssa vedettömän 3-kloori-2-sulfopropionihappo-reagenssin muodostamiseksi. Menetelmän mukaan lisätään vettä tähän vedettömään reagenssiin, joka pysytetään noin 65...alle 100 °C:ssa, jolloin vettä lisätään sellaisin määrin, että se riittää mainitun reagoimattoman kloorisulfonihapon hajottamiseksi ja vedettömän reagenssin laimentamiseksi kiinteiden aineiden pitoisuuteen noin 50...95 paino-% reagenssin kiinteiden aineiden koko painosta laskettuna, jolloin parannuksena on, että reaktioseos muodotetaan lisäämällä akryylihappo kloorisulfonihappoon, joka pysytetään noin 45...130 °C:ssa. Keksinnön mukaan kiteinen 3-kloori-2-sulfopropionihappo myös eristetään reagenssien vesiliuoksesta, jonka kiinteiden aineiden pitoisuus on yli 80% mutta pienempi kuin 95%, edullisesti 85...90%.

Akryylihapon ja kloorisulfonihapon välinen reaktio 3-kloori-2-sulfopropionihapon valmistamiseksi on kompleksinen reaktio, joka johtaa erilaisten orgaanisten komponenttien ja eräiden epäorgaanisten komponenttien seoksen muodostumiseen. Tämän reaktion tuloksena saatu reagenssi sisältää tyypillisesti orgaanisina pääkomponentteina suuremmin määrin 3-kloori-2-sulfopropionihappoa ja pienemmin määrin 2-sulfoakryylihappoa ja 3-klooripropionihappoa.

Keksinnön mukaisen parannetun menetelmän mukaan valmistettuna sisältää vedetön reagenssi sen jälkeen, kun reagoimaton kloorisulfonihappo on hajotettu, noin 80...90% 3-kloori-2-sulfopropionihappoa, enintään 8% 2-sulfoakryylihappoa, 7...20% 3-klooripropionihappoa, eikä mitään akryylihappoa.

Reagenssin vesiliuoksen orgaaninen koostumus on samaa kuin vedettömän reagenssin koostumus.

Keksinnön parannetun menetelmän mukaan akryylihappo lisätään kloorisulfonihappoon, joka pidetään noin 45...130 °C:ssa. Kloorisulfonihappoa sekoitetaan lisäämisen aikana. Lisäysnopeus voidaan säätää riittävän hitaaksi siten, että lämpötila pysyy halutuissa rajoissa, tai kloorisulfonihappoa voidaan jäähdyttää ulkopuolisesti siten, että akryylihappoa voidaan lisätä nopeammin.

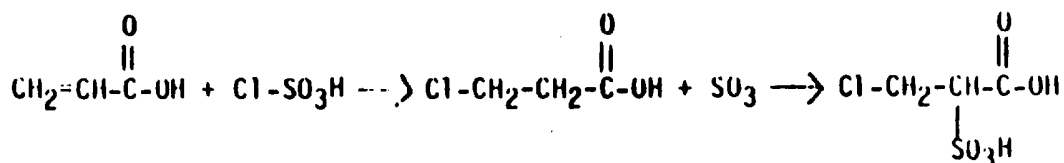
Lisäämisen päätyttyä reaktioseos lämmitetään noin 60...130 °C:een reaktion saattamiseksi päätymään. Reaktioaika vaihtelee rajoissa noin 2...noin 6 tuntia, riippuen valitusta lämpötilasta, jolloin alemmat reaktiolämpötilat vaativat pitempiä aikoja, jotta saavutettaisiin hyvä muuttuminen 3-kloori-2-sulfopropionihapoksi. Pitemmät reaktioajat (esim. 20 tuntia) ovat myös mahdollisia, mutta ne ovat tarpeettomia koska ne eivät paranna muuttumisastetta. Edulliset reaktioolosuhteet ovat 3...5 tuntia 75...95 °C:ssa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan reaktioseos pysyttää akryylihapon lisäämisen aikana alemmassa lämpötilassa kuin lopullisessa reaktiolämpötilassa, tyypillisesti 45...75 °C:ssa lisäämisen aikana ja 75...130 °C:ssa reaktion aikana. Vaihtoehtoisesti voidaan reaktioseos pysyttää korkeammassa lämpötilassa akryylihapon lisäämisen aikana ja antaa sen lämpötilan laskea alempaan lämpötilaan, joka pysytetään reaktion saattamiseksi sujumaan loppuun, tyypillisesti 90 ...100 °C:ssa lisäämisen aikana ja 80...90 °C:ssa lopullisen reaktion aikana. Lisäys- ja lopulliset reaktiolämpötilat ovat edullisesti samat, tyypillisesti noin 75...95 °C.

Sen jälkeen, kun akryylihapon lisääminen on päättynyt 45 ...75 °C:ssa, voidaan reaktioseos lämmittää nopeasti lopulliseen reaktiolämpötilaan ilman, että syntyy kovin eksotermisen reaktio. Lyhyt, noin 1,5...1 tunnin pituinen pysähdysaika voi olla eduksi siinä tapauksessa, että lisäyslämpötila on 45...55 °C. Lisäyslämpötilan ollessa sama tai korkeampi kuin reaktiolämpötila (siis 75...130 °C) ei odotusaikaa tarvita eikä eksotermistä reaktiota havaita sen jälkeen, kun akryylihapon lisääminen on päättynyt.

Tämän tulokena saadaan turvallinen menetelmä, jossa laajan eksotermisen reaktion vaara on saatu poistetuksi ja/tai hallituksi siten, että lisätään akryylihapo lämpimään kloorisulfonihappoon. Koska reaktioseoksen muodostumisen aikana siinä ei ole ylimääräistä akryylihapoa, ei ole mitään mahdollisuutta polyakryylihapon muodostumiseen ja tästä aiheutuvaan eksotermiseen reaktioon.

Reaktion luullaan tapahtuvan kahdessa vaiheessa seuraavan kaavan näyttämässä järjestyksessä



Kun lopullinen reaktiolämpötila on alhainen (esim. < 60 °C), tulee reagenssissa olemaan paljon suurempi prosenttimäärä 3-klooripropionihappoa (20%, eikä 11...12%).

Vedetöntä reagenssia, joka on valmistettu tämän parannetun menetelmän avulla tai soveltamalla jotain aikaisemman tekniikan mukaista menetelmää ja käyttämällä akryylihappoa ja kloorisulfonihappoa, käsitellään riittävällä vesimäärällä mahdollisesti reagoimattoman kloorisulfonihapon hajottamiseksi. Tyypillisesti noin 1...3% suuruinen vesimäärä riittää reagoimattoman hapon hävittämiseksi siinä tapauksessa, että kloorisulfonihappoa ja akryylihappoa käytetään ekvimooolisin määrin. Käytettäessä kloorisulfonihappoa ylimäärin (enintään noin 10 paino-%) voidaan tarvita noin 2...4% vettä kloorisulfonihapon hävittämiseksi. Lisätty vesi hajottaa kloorisulfonihapon kloorivedyksi ja rikkihapoksi. Liukenematon kloorivety aiheuttaa vakavia vaahtoamisongelmia siinä tapauksessa, että reagenssia ei pidetä riittävän korkeassa lämpötilassa sen viskositeetin pienentämiseksi ja kaasun päästämiseksi turvallisesti poistumaan. Vaahtoamisongelma voidaan poistaa suorittamalla lisäykset lämpötiloissa, jotka ovat rajoissa 65...alle 100 °C, edullisesti 75...90 °C. Vaahtoamista esiintyy myös siinä tapauksessa, että vettä lisätään liian nopeasti. On myös sekoitettava riittävästi, jotta lisätty vesi ei joutuisi lepäämään enemmän viskoosin orgaanisen kerroksen pinnalla. Reagoimaton kloorisulfonihappo voidaan hävittää liuottimen vesiliuoksilla edellyttäen, että liuotin on inerttiä reagenssin komponentteihin nähden ja että liuoksessa on läsnä riittävän paljon vettä.

Tämän jälkeen reagenssi laimennetaan vedellä kiinteiden aineiden pitoisuuteen 50...95% reagenssin pienemmän viskositeetin omaavan vesiliuoksen saamiseksi, joka toisin sanoen on helposti kaadettavissa 25 °C alemmissa lämpötiloissa. Edullinen laimennusaste on sellainen, että kiinteiden aineiden pitoisuus on noin 70...90%, varsinkin 85...90%. Tämä laimennus suoritetaan edullisesti samassa lämpötilassa kuin jota käytettiin hajottamisvaiheessa ja seoksen muodostami-

sessä ja reaktiossa niin, että saadaan tehokas jatkuva menetelmä reagenssin vesiliuoksen valmistamiseksi. Laimentaminen voidaan kuitenkin myös suorittaa alemmassa lämpötilassa. Laimentaminen voidaan myös suorittaa myöhempanä ajankohtana, mutta tämä ei todennäköisesti ole välttämätöntä siinä tapauksessa, että reagenssin vesiliuos sisältää kiinteitä aineita noin 70% tai tätä enemmän, koska reagenssin pysyvyys varastoinnin aikana on erinomainen, toisin sanoen 6 kuukautta 60 °C:ssa, mikä ei juuri ollenkaan muuta 85% kiinteitä aineita sisältävän reagenssiliuoksen ydinmagneettista resonanssispektriä (PMR) ja esiintyy vain hyvin pientä muututtamista, joka aiheutuu hapon hydrolysoitumisesta vastaavaksi alkoholiksi siinä tapauksessa, että reagenssiliuos sisältää 75% kiinteitä aineita. Sen sijaan johtaa 50% kiinteitä aineita sisältävän reagenssin pitkäaikainen varastointi huomattavaan hydrolyysiin. Siinä tapauksessa, että tarvitaan laimeita liuoksia, voi olla eduksi laimentaa edelleen siten, että kiinteiden aineiden pitoisuus on 70%. Voidaan myös laimentaa muilla liuottimilla kuin vedellä, mutta vesi on edullisin laimennusaine, ellei haluta vedetöntä reagenssia. Vedellä suoritettun laimennuksen jälkeen voidaan seosta tislata 30...90 °C:ssa ja noin 1,33...20,66 MPa:ssa jäljellä olevan kloorivetyhapon poistamiseksi, joka pyrkii aiheuttamaan tislaamattoman seoksen höyryämistä.

Haluttaessa voidaan myös ottaa talteen 3-kloori-2-sulfopropionihappo kiteisenä suorittamalla laimennus kahdessa vaiheessa. Noin puolet siitä vesimäärästä, joka kaikkiaan tarvitaan 85- tai 95-prosenttisen vesiliuoksen valmistamiseksi, lisätään lämpimään reaktioseokseen (joka on jäähdytetty 70 °C:een reaktiolämpötilasta 80 °C). Tämän jälkeen seosta sekoitetaan huoneenlämmössä pitkähkön ajan (noin 65 tuntia) ja lämmitetään uudelleen 70 °C:een ennen jäljellä olevan veden lisäämistä. Liuoksen oltua varastoituna huoneenlämmössä useita viikkoja muodostuu runsaasti ambranvärisiä kiteitä. Ruskea nestemäinen faasi dekantoidaan ja kiteet pestään

nopeasti hyvin kylmällä vedellä 2-sulfoakryylihapon ja 3-klooripropionihapon poistamiseksi. Saadaan hygroskooppisia valkoisia kiteitä.

Kiteinen happo voidaan ottaa talteen reagenssin vesiliuoksesta, kun tämän kiinteiden aineiden pitoisuus on yli noin 80% mutta alle noin 95%, edullisesti 85...80%, lisäämällä vettä lämmitettyyn vedettömään reagenssiin, kuten edellä selitettiin, jäähdyttämällä seos huoneenlämpöön ja ympäällä pienellä määrällä kiteistä happoa. Veden lisääminen voidaan suorittaa yhdessä tai kahdessa vaiheessa, kuten edellä selitettiin. Kiinteiden aineiden suurella pitoisuudella (95...100%) ympäys ei kehitä lisäkiteitä, ja ympäyskiteet pysyvät muuttumattomina. Kiinteiden aineiden pienemällä pitoisuudella (80% tai pienempi) ympäyskiteet liukevat. Jäähdyttäminen ympäyksen jälkeen nopeuttaa kiteiden muodostumista.

Seuraavissa esimerkeissä kaikki osat ja prosentit on esitetty painon perusteella ja kaikki lämpötilat ovat Celsius-asteita. Vedettömät reagenssit ja näiden vesiliuokset tutkitaan ydinmagneettisen resonanssianalyysin avulla, samoin tutkitaan niiden reaktiviteettia tärkkelyksen yhteydessä johdannaisten muodostamiseksi.

Seuraavia yleismenetelmiä sovelletaan kaikissa esimerkeissä PMR-analyysin yhteydessä ja määritettäessä tärkkelyksessä olevien 2-sulfo-2-karboksi-etyylieetteriryhmien prosenttimäärä. PMR-spektri 100 MHz taajuudella saadaan reagenssin 20 paino-prosenttisesta D₂O-liuoksesta. Ulkopuolisen signaalin vertailuna käytetään tetrametyylisilaanikapillaaria. Komponentit on lueteltu taulukossa I. Esimerkeissä mainitut painoprosentit on laskettu elektronisesti integroimalla PMR-spektri. Näissä laskelmissa ei ole otettu huomioon tuntemattomien olefiinien ja kaikkien epäorgaanisten komponenttien pientä määrää.

Taulukko I

Yhdiste	Kemiallinen siirto	Kuvio	Aiheutuu ryhmästä
$\text{Cl}-\underset{2}{\text{CH}}-\underset{2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ (3-klooripropionihappo)	3,4 4,3	tripletti tripletti	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\text{Cl}-\underset{2}{\text{CH}}$
$\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$ (3-kloori-2-sulfopropionihappo)	4,4-5,4	multiplletti	$-\text{CH}_2-$ ja $-\text{CH}-$
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$	7,1	dupletti	$\text{CH}_2=$
tuntematonta olefiinia	6,8	singletti	

Tärkkelysanalyysit tehdään liettämällä 5,000 g tärkkelys-johdannaista 10 ml:aan tislattua vettä ja sitten lisäämällä 25 ml 0,1 N kloorivetyhappoliuosta. Tärkkelyslietettä sekoitetaan 30 minuuttia, minkä jälkeen se suodatetaan ja pestään tislattulla vedellä, kunnes tärkkelyksessä ei ole mitään kloridi-ioneja, mikä määritetään hopeanitraattikokeen avulla. Tämän jälkeen tärkkelys siirretään kvantitatiivisesti suureen pikariin ja lisätään 10 ml tislattua vettä ja sitten 200 ml kuumaa tislattua vettä. Muodostunutta seosta lämmitetään sekoittamalla kiehuvaassa vesikylvyssä 10 minuuttia, minkä jälkeen seos poistetaan kylvystä ja titrataan kuumana 0,1 N natriumhydroksidiliuoksella fenoftaleiinipunaiseen päätepisteeseen.

Esimerkki I

Tämä esimerkki kuvaa vedettömän 3-kloori-2-sulfopropionihappo-reagenssin valmistusta keksinnön mukaista parannettua menetelmää soveltaen.

Reagenssit I-A ja I-B

Valmistettiin hitaasti lisäämällä 37 osaa akryylihappoa noin 20 minuttin kuluessa 65 osaan pullossa olevaa kloorisulfonihappoa. Reaktio oli eksoterminen ja seos saavutti 60 °C lämpötilan noin 3...5 minuutissa. Seos jäähdytettiin jääkylvyssä kloorisulfonihapon loppulisäämisen aikana (noin 15 minuuttin kuluessa) seoksen pysyttämiseksi noin 60 °C:ssa. Lisäämisen päätyttyä jääkylpy poistettiin. Seoksen lämpötila laski nopeasti (1 minuutissa) noin 45 °C:een. Tämän jälkeen seos lämmitettiin 29 minuuttin kuluessa 80 °C:een (noin 1,2 °C/min), pidettiin 80 °C:ssa 6 tuntia ja jäähdytettiin huoneenlämpöön (reagenssi I-B). Näyte otettiin 3 tunnin kuluttua (reagenssi I-A) tutkimista varten. Seosta sekoitettiin sekä reagenssin lisäämisen että tätä seuraavan lämmityksen aikana.

Reagenssissa I-A oli 81,4% 3-kloori-2-sulfopropionihappoa, 8,4% 2-sulfoakryylihappoa ja 10,2% 3-klooripropionihappoa, kun taas reagenssissa I-B oli 81,1%, 9,1% ja 9,8% näitä komponentteja. Kummassakaan reagenssissa ei ollut akryylihappoa.

Reagenssien reaktiiviteetti määritettiin niiden tärkkelysreaktioiden avulla. Lietettiin kaikkiaan 100 osaa maissitärkkelystä (kaksi erää) 125 osaan vettä ja lisättiin toiseen erään 8 osaa vedetöntä reagenssia I-A ja toiseen erään 8 osaa reagenssia I-B. Kalsiumhydroksidia lisättiin, kunnes pH-arvo oli 11,1 (yleensä tarvittiin noin 6,6...7,8 osaa kalsiumhydroksidia), minkä jälkeen vielä lisättiin 1,0 osaa kalsiumhydroksidia. Lietettä sekoitettiin huoneenlämmössä 2 tuntia ja pH laskettiin arvoon 3,0 kloorivetyhapon 10-pro-

senttisella vesiliuoksella. Tärkkelystuotteet suodatettiin, pestiin vedellä (aikaisemmin säädetty pH-arvoon = 3,0), kuivattiin ja analysoitiin edellä selitetyn menetelmän mukaan tarkoituksella määrittää 2-sulfoksykarboksietyylietteri-substituenttiryhmien prosenttimäärä.

Tärkkelysjohdannaisessa I-A oli 1,42% 2-sulfoksykarboksietyylietterisubstituenttiryhmiä ja tärkkelysjohdannaisessa I-B oli 1,45%.

Tulokset osoittavat, että eksotermisen alkureaktion jälkeen, joka tapahtui kloorisulfonihapon lisäämisen aikana, voidaan reaktioseos nopeasti lämmittää lopulliseen reaktiolämpötilaan ilman toista eksotermistä reaktiota. Tulokset näytävät lisäksi, että ei ole välttämätöntä käyttää pitempää reaktioaikaa tässä lämpötilassa.

Esimerkki II

Tämä esimerkki kuvaa sitä eksotermistä ongelmaa, joka esiintyy sovellettaessa US-patentin nro 2.895.987 mukaista ennustettua tunnettua menetelmää, jossa kloorisulfonihappo lisätään akryylihappoon.

Reagenssi II-A valmistettiin panemalla 296 osaa akryylihappoa pulloon ja sitten hitaasti 2 tunnin kuluessa lisäämällä 520 osaa kloorisulfonihappoa, jolloin seoksen lämpötila pysytettiin 25 °C:ssa jatkuvasti jäädyttämällä jääkylvyssä. Seoksen annettiin olla 10 minuuttia, minkä jälkeen se lämmitettiin 15 min. kuluessa 40 °C:een. Syntyi eksotermine reaktio, ja seoksen lämpötila nousi nopeasti 48 °C:een. Seos jäädytettiin 38 °C:een jääkylvyssä ja sai olla 5 minuuttia, minkä jälkeen se lämmitettiin 55 minuutin kuluessa 60 °C:een (noin 0,4 °C/min), sitten lämmitettiin 25 minuutin kuluessa 83 °C:een (noin 1 °C/min), pidettiin 83 °C:ssa 3,5 tuntia ja jäädytettiin. Seosta sekoitettiin kloorisulfonihapon lisäämisen ja tämän jälkeen seuraavan lämmityksen aikana.

Täten saadussa reagenssissa oli 81,1% 3-kloori-2-sulfopropionihappoa, 8,7% 2-sulfoakryylihappoa ja 10,2% 3-klooripropionihappoa. Tärkkelysjohdannaisessa, joka valmistettiin esimerkissä I selitetyllä tavalla tätä reagenssia käyttäen, oli 1,25% 2-sulfokarboksyylieetteri-substituenttiryhmiä.

Tulokset näyttävät, että mahdollisesti vaarallinen toinen eksoterminen reaktio (8 °C) tapahtuu noin 40 °C:ssa, ja tämä pakottaa myöhempään jäädyttämiseen ja tämän jälkeen hitaaseen lämmittämiseen 60 °C:een. Vaikka tämä eksoterminen reaktio on helposti hallittavissa pienimittaisissa laboratorioreaktioissa, olisi se paljon vakavampi ongelma suuressa mittakaavassa tapahtuvassa kaupallisessa valmistuksessa. Tämä esimerkki näyttää myös, että tämän aikaisemman tekniikan mukaisen menetelmän avulla valmistettu vedetön reagenssi ei ole parempaa kuin esimerkin I parannetun menetelmän mukaan valmistettu vedetön reagenssi 3-kloori-2-sulfopropionihapon prosenttimäärään nähden.

Esimerkki III (vertailu)

Tämä esimerkki kuvaa sitä eksotermistä ongelmaa, joka esiintyy sovellettaessa ranskalaisen julkaisun mukaista ennestään tunnettua menetelmää, jossa akryylihappo lisätään kloorisulfonihappoon.

Reagenssit III-A ja III-B

Valmistettiin panemalla 65 osaa kloorisulfonihappoa pulloon ja lisäämällä sitten hitaasti 22 min. kuluessa 37 osaa akryylihappoa. Reaktio oli eksoterminen. Seoksen saavutettua 1...2 min. kuluessa 34 °C lämpötilan jäädytettiin se jääkylvyssä ja pysytettiin 33...35 °C:ssa, kunnes lisääminen oli päättynyt. Tämän jälkeen seos lämmitettiin 20 min. kuluessa 43 °C:een (noin 0,7 °C/min), jolloin esiintyi eksotermisen reaktio ja seoksen lämpötila nousi 46,5 °C:een. Lämmi-

tys keskeytettiin. Seoksen lämpötilan laskettua 46 °C:een lämmitettiin se 5 min. kuluessa 56 °C:een (noin 2°/min) ja tämän jälkeen 10 min. kuluessa 82 °C:een (noin 2,6°/min), pidettiin 82 °C:ssa 6 h ja jäähdytettiin (III-B). Näyte (III-A) otettiin tutkittavaksi 3 h kuluttua. Seosta sekoitettiin akryylihapon lisäämisen ja tämän jälkeen seuraavan reaktion kuluessa.

Täten saatuja reagensseja tutkittiin niiden tärkkelysreaktioidensa suhteen käyttämällä esimerkissä I selitettyä menetelmää. 2-sulfokarboksietyylieetteri-substituenttiryhmiä prosenttimäärä oli näytteessä III-A 1,45% ja näytteessä III-B 1,46%.

Nämä tulokset näyttävät, että lisättäessä akryylihappon kloorisulfonihappoon, vastakohtana esimerkin II mukaiseen aikaisemmin tunnettuun menetelmään, jossa kloorisulfonihappo lisätään akryylihappoon, noin 40...43 °C:ssa tapahtuvaa mahdollisesti vaarallista toista eksotermistä reaktiota (3,5 °C), ei saada poistetuksi. Tämän reaktion pieni mittakaava (esimerkin II vastakohtana) mahdollisti tehokkaamman ilmajäähdytyksen niin, että lämmön nousu oli hiukan pienempi. Tulokset näyttävät myös, että tämän aikaisemman menetelmän mukaan valmistettu vedetön reagenssi ei ollut tärkkelysreaktiossa parempi kuin esimerkin I parannetun menetelmän mukaan valmistettu vedetön reagenssi.

Esimerkki IV

Tämä esimerkki kuvaa parannetun menetelmän soveltamista eri lisäämislämpötiloissa jäähdyttäen ja jäähdyttämättä. Seoksia sekoitettiin lisäämisen ja tämän jälkeen 80 °C:ssa tapahtuvan reaktion aikana.

Reagenssia IV-A valmistettiin panemalla 65 osaa kloorisulfonihappoa pulloon ja lisäämällä hitaasti 37 osaa akryylihappoa. Reaktio oli eksoterminen ja seos saavutti 2...4 min. kuluessa 45 °C lämpötilan. Lisääminen keskeytettiin ja

aloitettiin uudelleen lämpötilan laskettua. Jäähdytystä ei käytetty ja lämpötila pysytettiin 45...48 °C:ssa säätämällä lisäysnopeutta. Lisääminen saatettiin päätökseen 89 minuutin kuluessa, jolloin seoksen lämpötila oli 48 °C. Seos pidettiin 45 °C:ssa 30 min. kuumassa öljykylvyssä ja lämmitettiin sitten 31 min. kuluessa 80 °C:een (noin 1,1 °/min). Eksotermistä reaktiota ei tapahtunut. Seos pidettiin 80 °C:ssa 20 h ja jäähdytettiin sitten. Näyte otettiin 3 tunnin kuluttua tutkittavaksi.

Reagenssi IV-B valmistettiin samalla tavalla kuin reagenssi IV-A, paitsi että seos pidettiin 45 °C:ssa lisäämisen aikana jatkuvasti jäähdyttämällä jääkylvyssä. Alkuperäisen eksotermisen reaktion takia lämpötila nousi 45 °C:een noin 2...4 min. kuluessa sen jälkeen, kun oli lisätty 3,5 osaa akryylihappoa. Seos pidettiin 45 °C:ssa 30 min. lisäämisen päätyttyä ja lämmitettiin sitten 45 min. kuluessa 80 °C:een (noin 0,7 °/min.) ja jäähdytettiin. Eksotermistä lämmön nousua ei esiintynyt.

Reagenssi IV-C valmistettiin samalla tavalla kuin reagenssi IV-A paitsi, että kloorisulfonihappoa käytettiin 653,3 osaa 65 osan asemesta, ja akryylihappoa käytettiin 402 osaa 37 osan asemesta. Seoksen annettiin saavuttaa 60 °C lämpötilan noin 10 min. kuluessa, ennen kuin jäähdytys aloitettiin. Koko lisääminen päättyi 30 min. kuluessa. Seos poistettiin jääkylvystä, jolloin sen lämpötila laski 50 15 min. kuluessa. Seos lämmitettiin sitten 60 °C:een noin 3 min kuluessa (1,7 °/min), pidettiin tässä lämpötilassa tunnin ajan sekoittaen, lämmitettiin 20 min kuluessa 80 °C:een (1 °/min), minkä jälkeen jäähdytettiin. Eksotermistä lämmön nousua ei tapahtunut. Reagenssit arvosteltiin esimerkissä I selitetyllä tavalla. Tulokset on esitetty taulukossa II.

Taulukko II

Reagenssi	Reaktioolosuhteet		PMR-analyysi				Tärkkelysreaktio
	Lämpötila °C	Aika 80 °C:ssa h	CSPA1 %	SA2 %	CPA3 %	AA4 %	2-sulfokarboksietyylieetteriä %
IV-A	44	3	-	-	-	-	1,43
IV-A	44	20	-	-	-	-	1,43
IV-B	45	3	79,6	8,6	11,7	0	1,51
IV-B	45	20	84,2	7,4	8,3	0	1,45
IV-C	60	3	81,0	4,0	16,0	0	1,51

1. 3-kloori-2-sulfopropionihappoa
2. 2-sulfoakryylihappoa
3. 3-klooripropionihappoa
4. akryylihappoa

Tulokset näyttävät, että lämpötila voidaan hallita jäähdyttämättä säätämällä akryylihapon lisäysnopeutta, ja että lisääminen voidaan tehdä niinkin alhaisessa lämpötilassa kuin 45 °C ilman, että eksotermistä lämmön nousua esiintyy myöhemmässä lämmityksessä lopulliseen reaktiolämpötilaan. Tulokset näyttävät myös, että reaktiota ei tarvitse jatkaa kauemmin kuin 3 tuntia 80 °C:ssa. Lisäksi nähdään, että valmistus voidaan vaikeuksitta suorittaa suuremmissa mittakaavassa (kymmenkertainen suureneminen reagenssin IV-C valmistuksessa).

Esimerkki V

Tämä esimerkki kuvaa esimerkin I mukaisen parannetun menetelmän soveltamista muissa lisäämis- ja reaktiolämpötiloissa reagenssien parannettujen vesiliuosten valmistamiseksi.

Reagenssit V-A...V-F valmistettiin ja tutkittiin soveltamalla esimerkissä I selitettyjä menetelmiä paitsi, että reagenssit V-C ja V-D pidettiin tunnin ajan lisäämislämpötilassa ennen kuin ne lämmitettiin lopulliseen reaktiolämpötilaan. Reaktioajan lopussa lisättiin vettä 85% kiinteitä aineita sisältävän liuoksen muodostamiseksi, laskettu reagenssien koko kiinteiden aineiden määrästä. Lukuarvot on yhteenvetona esitetty taulukossa III.

Taulukko III

Reagenssi	Akryylihapon lisääminen		Reaktioolosuhteet		PMR analyysi	Tärkkelysreaktio 2-sulfokarboksietyylieetteri	
	Lämpötila °C	Aika h	Lämpötila °C	Aika h	CSPAb %	CPAc %	%
V-A	60	1	60	4	79,5	20,5	1,18
V-B	80	1	80	4	88,8	11,2	1,36
V-C	60e	1	80	3	88,1	11,9	1,28
V-D	60	1	100	3	-	-	1,30
V-E	110	0,5	110	4	-	-	1,46
V-F	130	0,5	130	4	-	-	1,15

a. havaittiin 2-sulfoakryylihappoa tähdemäärin, jotka eivät olleet mitattavissa

b. 3-kloori-2-sulfopropionihappoa

c. 3-klooripropionihappoa

d. maissitärkkelyksen 9,4-prosenttista reagenssin vesiliuosta (8,0 osaa kuiva-ainetta)

e. kloorisulfonihappoa 10% ylimäärin (38,9 osaa/21,8 osaa akryylihappoa, verrattuna määriin 35,4 osaa/21,8 osaa)

Tulokset näyttävät, että lisääminen ja reaktio voivat tapahtua samassa lämpötilassa ja että parannetussa menetelmässä voidaan käyttää lisäämis- ja reaktiolämpötiloja, jotka ovat niinkin korkeita kuin 130 °C. Nähdään myös, että alle 80 °C

lämpötilassa tapahtuva reaktio ei anna yhtä hyvää 3-kloori-2-sulfopropionihapon tuotosta kuin korkeammissa lämpötiloissa suoritettu reaktio.

Esimerkki VI

Tämä esimerkki kuvaa vedettömän reagenssin valmistusta parannetun menetelmän avulla korkeampaa lisäämislämpötilaa käyttäen kuin myöhempää reaktiolämpötilaa.

Lisääminen on suoritettava kuten esimerkissä I, paitsi että lämpötilan annetaan nousta 100 °C:een ja annetaan sen pysyä tässä arvossa lisäämisen aikana. Tämän jälkeen lämpötilan annetaan laskea takaisin 80 °C:een lisäämisen päättyttyä ja pidetään lämpötila 80 °C:ssa noin 3 h reaktion saattamiseksi sujumaan loppuun.

Esimerkki VII

Tämä esimerkki kuvaa parannetun vedettömän reagenssin ja sen vesiliuoksen valmistusta. Esimerkissä verrataan näiden koostumusta ja tärkkelysreaktiviteettia.

Osa A - Reagoimattoman kloorisulfonihapon hajottaminen:

Esimerkin I parannetun menetelmän mukaan valmistettiin vedetön 3-kloori-2-sulfopropionihapporeagenssi. Lisättiin kaikkiaan noin 3 osaa vettä hitaasti sekoittaen 85 osaan vedetöntä reagenssia, jolloin lämpötila pidettiin lisäämisen aikana 27, 40, 60, 70 ja 80 °C:ssa. Lämmön kehittymis- ja vaahtoamisongelma esiintyi alemmissa lisäämislämpötiloissa. Korotettaessa lämpötilaa, jossa vesi lisättiin, pieneni vaahtoamisongelma. Aloittamalla veden lisääminen 70 °C:ssa ja pitämällä lisäysnopeus pienenä saatiin vaahtoamisongelma poistetuksi sekä laboratorioreaktiossa että suuremmassa mittakaavassa (11,35 kg) kokeilulaitosreaktiossa.

Osa B - Vedettömän reagenssin laimennus:

Valmistettiin sarja reagenssien (VII-B...VII-E) vesiliuoksia laimentamalla vedettäviä 3-kloori-2-sulfopropionihapporeagensseja (valmistettu esimerkin I parannetun menetelmän mukaan) riittävällä vesimäärällä osoitettujen kiinteiden aineiden pitoisuuden saamiseksi. Laimennus suoritettiin eri lämpötiloissa ja sen tuloksena reagoimaton kloorisulfonihappo hajosi.

Äsken valmistetun vedettömän reagenssin (II-A) koostumus ja reaktiviteetti verrattiin äsken laimennettujen reagenssien (VII-B...VII-E) vesiliuosten koostumukseen ja reaktiviteettiin. Tärkkelysreaktiot ja tutkimukset suoritettiin esimerkissä I selitetyllä tavalla. Tulokset on esitetty taulukossa IV.

Taulukko IV

Rea- genssi	Laimennusolosuhteet		Kiinteiden aineiden lopullinen pitoisuus %	PMR-analyysi		Tärkkelys- reaktio 2-sulfokar- boksietyyli- eetteri %
	Laimen- nin	Lämpö- tila °C		CSPAB	SAC CPA ^d	
VII-A	ei käytetty	-	100	84,8	7,8 7,4	1,23
VII-B	vesi	70	95	-	-	1,40
VII-C ^e	vesi	80	85	90,6	0,8 8,6	1,27
VII-D	vesi	40	83	87,2	3,5 9,3	1,29
VII-E	vesi	70	83	88,1	2,6 9,3	1,33

- a. laskettu kiinteiden aineiden kokonaismäärästä
b. 3-kloori-2-sulfopropionihappoa
c. 2-sulfoakryylihappoa
d. 3-klooripropionihappoa
e. valmistettu koelaitoksessa, kaikki muut valmistettu laboratoriossa

Reagenssin VII-C Brookfield-viskositeetti oli 1400 cps mitattuna 20 °C:ssa ja käyttämällä # 3 karaa.

Tulokset näyttävät, että reagenssien vesiliuoksilla oli samanlainen PMR-spektri kuin vedettömällä reagenssilla, ja että niiden tärkkelysreaktiot olivat samanlaiset. Nähdään myös, että lopullinen laimennus voidaan tehdä niinkin alhaisissa lämpötiloissa kuin 40 °C, ja että viskositeetti pienehti hyväksyttävälle tasolle.

Esimerkki VIII

Tämä esimerkki kuvaa reagenssien suuren kuiva-ainepitoisuuden omaavien vesiliuosten pysyvyyttä varastoinnin aikana.

Osa A -

Esimerkin VII reagenssin VII-C vesiliuosta (85% kiinteitä aineita) varastoitiin yli 6 kuukautta huoneenlämmössä ja 60 °C:ssa. Seuraavissa taulukoissa merkittyinä ajankohtina otettiin näytteitä, joiden tärkkelysreaktiot tutkittiin. Reaktiot suoritettiin samalla tavoin kuin esimerkissä I, paitsi että käytettiin 9,4 osaa reagenssia (8,0 osaa kuivaainetta), ja se kalsiumhydroksidimäärä, joka tavallisesti tarvittiin pH:n säätämiseksi arvoon noin 11,1, oli 8,7 osaa 6,6...7,8 osan asemesta. Tulokset on yhteenvetona esitetty taulukossa V.

Taulukko V

Varastoimis- olosuhteet (päiviä n. 24°C:ssa)	Tärkkelys- reaktio 2-sulfokar- boksietyyli- eetteriä (%)	Varastoimis- olosuhteet (päiviä n. 60 °C:ssa)	Tärkkelys- reaktio 2-sulfokar- boksietyyli- eetteriä (%)
0	1,3	0	1,4
15	1,3	14	1,3
53	1,4	50	1,4
78	1,4	77	1,5
150	1,5	160	1,4
182	1,5	209	1,3

Reagenssin PMR-analyysi osoitti, että PMR-spektrin olennais-
ta muutosta ei tapahtunut ajan mittaan, lukuunottamatta,
että hyvin pieni määrä 3-kloori-2-sulfopropionihappoa oli
hydrolysoitunut vastaavaksi alkoholiksi. Tulokset näyttävät,
että reagenssi oli erittäin stabiilia varastoitaessa, jopa
varastoitaessa kiihdytetyissä olosuhteissa 60 °C:ssa yli 6
kuukautta.

Osa B. -

Esimerkin I mukaisella tavalla valmistettiin reagenssin
vesiliuos (85% kiinteitä aineita) ja jäädytettiin huoneen-
lämpöön. Eräät osat laimennettiin edelleen vedellä siten,
että niiden kuiva-ainepitoisuudet olivat 75% ja 50% ja nämä
varastoitiin huoneenlämmössä 6 kuukautta. Reagenssin PMR-
analyysi osoitti, että PMR-spektrissä ei esiintynyt olen-
naista muutosta ajan mittaan, kun oli kysymys 75% kiinteitä
aineita sisältävästä reagenssista, lukuunottamatta osassa A
mainittua hyvin vähäistä hydrolyysiä.

Sen sijaan 50% kiinteitä aineita sisältävässä reagenssissa
esiintyi huomattavaa hydrolyysiä niin, että noin puolet
3-kloori-2-sulfopropionihaposta hydrolysoitui vastaavaksi
alkoholiksi.

On yllättävää todeta 75% kiinteitä aineita sisältävän reagenssin erinomainen pysyvyys varastoinnin aikana, koska voitaisiin olettaa, että veden läsnäolo (25%) näin pitkänä aikajaksona olisi hydrolysoinut reagenssissa olevan reaktiivisen kloorin, kuten tapahtui 50% kiinteitä aineita sisältävässä reagenssissa.

Esimerkki IX

Tämä esimerkki kuvaa kiteisen 3-kloori-2-sulfopropionihapon eristämistä.

Kaikkiaan 402,0 osaa akryylihappoa lisättiin hitaasti 653,3 osaan kloorisulfonihappoa. Lämpötila nousi lisäämisen aikana, ja reaktioseosta jäähdytettiin jääkylvyssä lämpötilan pysyttämiseksi 60 °C:ssa koko lisäämisen aikana. Lisäämisen päätyttyä seosta sekoitettiin tunnin ajan 60 °C:ssa, minkä jälkeen se lämmitettiin 80 °C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa 3 h. Tämän jälkeen seos jäähdytettiin 70 °C:een ja lisättiin noin 90 osaa vettä. Sekoitettiin 66 h huoneenlämmössä (noin 24 °C), lämmitettiin uudelleen 70 °C:een ja lisättiin 90 osaa vettä siten, että kiinteiden aineiden pitoisuus oli 85%. PMR-analyysi osoitti, että orgaaniset komponentit olivat 84% 3-kloori-2-sulfopropionihappoa, 2% 2-sulfoakryylihappoa ja 14% 3-klooripropionihappoa.

Reagenssia varastoitiin 4 viikkoa huoneenlämmössä, jolloin oli muodostunut runsaasti ambranvärisiä kiteitä. Nestefaasi dekantoitui. Osa kiteistä pestiin nopeasti hyvin kylmällä vedellä värittömiksi, minkä jälkeen ne analysoitiin. Toinen osa kiteistä pestiin useita kertoja hyvin kylmällä vedellä värittömiksi, ja määritettiin sulamispiste. PMR-analyysi osoitti, että kiteissä oli 97,7% 3-kloori-2-sulfopropionihappoa ja 2,3% 3-klooripropionihappoa. Ne olivat hygroskooppisia ja niiden sulamispiste oli 62...70 °C. Edellä selitetty koe toistettiin samalla tavalla paitsi, että vesimäärä

pienennettiin 60 osaan jokaisessa vedenlisäysvaiheessa, jolloin saatiin 90% kiinteitä aineita. Kiteet muodostuivat 6 viikkoa kestäneen varastoinnin jälkeen huoneenlämmössä.

Esimerkki X

Tämä esimerkki kuvaa muita menetelmiä kiteisen 3-kloori-2-sulfopropionihapon eristämiseksi.

Esimerkkien I ja IX menetelmien mukaisella tavalla valmistettiin vedetöntä 3-kloori-2-sulfopropionihappo-reagenssia (100% kiinteitä aineita) ja tämän hapon vesiliuoksia (50% ...95% kiinteitä aineita), ja nämä reagenssit varastoitiin huoneenlämmössä tai jääkaapissa ajan, joka on esitetty seuraavassa taulukossa VI. Eri reagensseihin lisättiin ympäyskiteinä 1...2,5 paino-% esimerkin IX mukaista puhdasta 3-kloori-2-sulfopropionihappoa. Tutkittiin myös näytteitä, joissa ei ollut ympäyskiteitä.

Ympätyissä reagensseissa esiintyvien kiteiden suurenemista tai häviämistä kuvaavat lukuarvot osoittavat, että kiteitä voi ainoastaan muodostua, kun kiinteiden aineiden pitoisuus on yli 80% mutta alle 95%, jolloin kiteitä muodostuu kuiva-ainepitoisuuden ollessa sekä 85% ja 90%. Suuremmilla kiinteiden aineiden pitoisuuksilla (95...100%) ympäyskiteet pysyivät muuttumattomin, eikä muodostunut uusia kiteitä. Pienemmillä kiinteiden aineiden pitoisuuksilla (50...80%) ympäyskiteet liukenivat eikä muodostunut kiteitä. Lukuarvot, jotka koskevat kiteiden esiintymistä ei-ympätyssä reagenssissa näyttävät, että kiteytymistä ainoastaan esiintyi 85% kiinteitä aineita sisältävässä reagenssissa (jäähdytetty 19...27 päivää ja varastoitu lisäksi 92...156 päivää huoneenlämmössä).

Taulukko VI

Reagenssi* (% kiint. aineita)	Kiteistä 3-kloori- 2-sulfopropioni- happoa, lisätty %	Varastointi olo- suhteet	aika**	Kiteiden muodostuminen
100	1, 25	jäähdytetty huoneenlämmössä	23 101	Ei (ympäyskiteet muuttumattomat) "
95	1, 0	jäähdytetty huoneenlämmössä	23 101	Ei (ympäyskiteet hieman suurempia) "
90	1, 0	jäähdytetty huoneenlämmössä	23 101	Paljon kiteitä Hyvin paljon kiteitä
85	1, 0	jäähdytetty huoneenlämmössä	23 101	hyvin paljon kiteitä " "
100, 95, 90 & 85	0	jäähdytetty huoneenlämmössä	23 101	Ei Ei
85	1, 1	huoneenlämmössä " "	8 19 210	muutamia kiteitä paljon kiteitä hyvin paljon kiteitä
85	1, 0	jäähdytetty " "	8 19 210	paljon kiteitä paljon kiteitä hyvin paljon kiteitä
85	0	jäähdytetty huoneenlämmössä jäähdytetty huoneenlämmössä	8 183 19 183	Ei muutamia kiteitä ei muutamia kiteitä

Taul. VI jatk.

Reagenssi* (% kiint. aineita)	Kiteistä 3-kloori- 2-sulfopropioni- happoa, lisätty %	Varastointi olo- suhteet	** aika	Kiteiden muodostuminen
85	1, 25	jäähdytetty huoneenlämmössä	2 195	paljon kiteitä hyvin paljon kiteitä
80	2, 50	jäähdytetty huoneenlämmössä	2 195	ei (ympäyskiteet muuttumattomat) ei (" ")
75	1, 25	jäähdytetty huoneenlämmössä	2 195	ei (ympäyskiteet liuenneet) " "
50	2, 50	jäähdytetty huoneenlämmössä	2 195	ei (ympäyskiteet liuenneet) " "
85, 80, 75 ja 50	0	jäähdytetty huoneenlämmössä	2 195	ei ei

* Ensimmäinen erä (85...100%) valmistettiin esimerkin I mukaisen menetelmän avulla ja muut erät (85% ja 50...85%) valmistettiin esimerkin II mukaisen menetelmän avulla

** Kokonaisaika reagenssin valmistuksesta ja mahdollisesta ympäyksestä

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä 3-kloori-2-sulfopropionihappo-reagenssin vesiliuoksen valmistamiseksi siten, että muodostetaan reaktioseos lisäämällä akryylihappoa kloorisulfonihappoon ja lämmittämällä reaktioseosta noin 60...130 °C:ssa vedettömän 3-kloori-2-sulfopropionihappo-reagenssin muodostamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
 - a) akryylihapon lisäyksen aikana reaktioseoksen lämpötila pysytetään noin 45...130 °C:ssa, ja
 - b) lisätään vettä tähän vedettömään reagenssiin, sen lämpötilan ollessa edullisesti noin 65 °C, mutta ainakin alle 100 °C, jolloin vettä lisätään sellaisiin määriin, että se riittää reagoimattoman kloorisulfonihapon hajottamiseksi ja vedettömän reagenssin laimentamiseksi kiinteiden aineiden pitoisuuteen noin 50...95 paino-%, reagenssin koko kiintoainepainosta laskettuna.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämmitys suoritetaan noin 2...6 tunnin kuluessa ja kloorisulfonihappoa käytetään määrin, joka on rajoissa ekvimoollinen määrä...noin 10 paino-prosenttinen ylimäärä.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seos muodostetaan noin 45...95 °C:ssa ja tämän jälkeen lämmitetään noin 75...95 °C:ssa noin 3...5 tuntia.
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seos muodostetaan ja lämmitetään noin 75 ...95 °C:ssa ja pysytetään tässä lämpötilassa veden lisäämisen aikana.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioseos muodostetaan ja lämmitetään noin 80...90 °C:ssa ja pysytetään tässä lämpötilassa veden lisäämisen aikana.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vettä lisätään määrin, joka riittää reaktioseoksen laimentamiseksi noin 70...90% kiinteiden aineiden pitoisuuteen.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vettä lisätään määrin, joka riittää reaktioseoksen laimentamiseksi noin 85...90% kiinteiden aineiden pitoisuuteen.

8. Menetelmä kiteisen 3-kloori-2-sulfopropionihapon valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

a) muodostetaan kloorisulfonihapon ja akryylihapon reaktioseos ja pidetään sitä lämpimänä vedettömän 3-kloori-2-sulfopropionihappo-reagenssin muodostamiseksi,

b) lisätään vettä tähän vedettömään reagenssiin, sen lämpötilan ollessa edullisesti noin 65 °C, mutta ainakin alle 100 °C, jolloin vettä lisätään sellaisin määrin, että se riittää reagoimattoman kloorisulfonihapon hajottamiseksi ja vedettömän reagenssin laimentamiseksi vesipitoiseksi reagenssiksi, jonka kiintoainepitoisuus on noin 80...95 paino-%, reagenssin koko kiintoainepainosta laskettuna, ja

c) annetaan vesipitoisen reagenssin jäähtyä huoneenlämpötilaan, ja eristetään ympäyksen jälkeen muodostuneet kiteet.

9. Yhdiste 3-kloori-2-sulfopropionihappo, t u n n e t t u siitä, että se on kiteisessä muodossa.

10. Menetelmä vedettömän 3-kloori-2-sulfopropionihappo-reagenssin valmistamiseksi siten, että muodostetaan reaktioseos lisäämällä akryylihappoa kloorisulfonihappoon ja lämmittämällä reaktioseosta noin 60...130 °C:ssa, t u n n e t t u siitä, että akryylihapon lisäyksen aikana reaktioseoksen lämpötila pysytetään noin 45...130 °C:ssa.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u

siitä, että lämmitys suoritetaan noin 2...6 tunnin kuluessa ja kloorisulfonihappoa käytetään määrin, joka on rajoissa ekvivalentimääräinen...noin 10 paino-prosenttinen ylimäärä.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että seos muodostetaan noin 45...95 °C:ssa ja tämän jälkeen lämmitetään noin 75...95 °C:ssa noin 3...5 tuntia.

13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että seos muodostetaan ja lämmitetään noin 75...95 °C:ssa.

14. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että reaktioseos muodostetaan ja lämmitetään noin 80...90 °C:ssa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en vattenlösning av ett 3-klor-2-sulfopropionsyra-reagens genom att bilda en reaktionsblandning genom att tillsätta akrylsyra till klorsulfonsyra och uppvärma reaktionsblandningen vid ca 60 till 130 °C för att bilda ett vattenfritt 3-klor-sulfopropionsyra-reagens, k ä n n e t e c k n a t därav, att

a) reaktionsblandningens temperatur vid tillsättandet av akrylsyran hålls vid ca 45 till 130 °C, och

b) man tillsätter vatten till detta vattenfria reagens, då dess temperatur fördelaktigt är ca 65 °C, och i vart fall under 100 °C, varvid vattnet tillsätts i en mängd som förslår att sönderdela den oreagerade klorsulfonsyran och för att utspäda det vattenfria reagenset till en fastämneshalt om ca 50...95 vikt-%, räknat på totalhalten fasta komponenter i reagenset.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att uppvärmingen utförs under ca 2 till 6 timmar och klorsulfonsyran används i en mängd från en ekvimolar mängd till ett överskott om ca 10 vikt-%.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att blandningen bildas vid ca 45 till 95 °C och där- efter upphettas vid ca 75 till 95 °C för ca 3 till 5 timmar.

4. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att blandningen bildas och uppvärms vid ca 75 till 95 °C och hålls vid denna temperatur under vattentillsättningen.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionsblandningen bildas och uppvärms vid ca 80 till 90 °C och hålls vid denna temperatur under vattentill- sättningen.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att vattnet tillsätts i en mängd som förslår till att utspäda reaktionsblandningen till en fastämnesshalt om ca 70 till 90%.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att vattnet tillsätts i en mängd som förslår till att utspäda reaktionsblandningen till en fastämnesshalt om ca 85 till 90%.

8. Förfarande för framställning av kristallin 3-klor-2-sulfo- propionsyra, k ä n n e t e c k n a t av att man

a) bildar en reaktionsblandning av klorsulfonsyra och akryl- syra och håller den varm för att bilda ett vattenfritt 3-klor- 2-sulfopropionsyra-reagens,

b) tillsätter vatten till detta vattenfria reagens, då dess temperatur fördelaktigt är ca 65 °C, och i vart fall under 100 °C, varvid vattnet tillsätts i en mängd som förslår att sön- derdela den oreagerade klorsulfonsyran och för att utspäda det

vattenfria reagenset till en fastämnesshalt om ca 80...95 vikt-%, räknat på totalhalten fasta komponenter i reagenset, och

c) låter det vattenhaltiga reagenset svalna till rumstemperatur och isolerar de efter ympning bildade kristallerna.

9. Föreningen 3-klor-2-sulfopropionsyra, k ä n n e t e c k - n a d därav, att den är i kristallin form.

10. Förfarande för framställning av ett vattenfritt 3-klor-2-sulfopropionsyra-reagens genom att bilda en reaktionsblandning genom att tillsätta akrylsyra till klorsulfonsyra och uppvärma reaktionsblandningen vid ca 60 till 130 °C, k ä n - n e t e c k n a t därav, att reaktionsblandningens temperatur vid tillsättandet av akrylsyran hålls vid ca 45 till 130 °C.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k - n a t därav, att uppvärmningen utförs under ca 2 till 6 timmar och klorsulfonsyran används i en mängd från en ekvimolar mängd till ett överskott om ca 10 vikt-%.

12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k - n a t därav, att blandningen bildas vid ca 45 till 95 °C och därefter upphettas vid ca 75 till 95 °C för ca 3 till 5 timmar.

13. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k - n a t därav, att blandningen bildas och uppvärms vid ca 75 till 95 °C.

14. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k - n a t därav, att reaktionsblandningen bildas och uppvärms vid ca 80 till 90 °C.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—