

1142/94



ELJÁRÁS CUKORTARTALMÚ FOLYADÉKELEGYEK KROMATOGRÁFIÁS
SZÉTVÁLASZTÁSÁRA PORÓZUS KATIONCSERÉLŐ GÉL GYANTÁK
ALKALMAZÁSÁVAL

The Dow Chemical Company, Midland, MI, US

Nemzetközi bejelentés napja: 1992. 09. 28.

Nemzetközi bejelentés száma: PCT/US92/08231

Elsőbbsége: 1991. 10. 23. (07/781 462) US

Nemzetközi közzététel száma: WO 93/08308

K I V O N A T

A találmány tárgya eljárás cukortartalmú folyadék elegyek kromatográfiás szétválasztására, ahol a folyadék elegy egy első cukor komponenst és legalább egy második komponenst tartalmaz, ahol a második komponensben cukor, szerves sav, aminosav, alkoholok vagy szerves sók vannak jelen, amikor is a szétválasztás során az első cukor komponensben dús első eluátumot, valamint a második komponensre nézve dús, legalább egy második termékáramot kapnak.

A találmány szerinti eljárást úgy végzik, hogy

a) a folyadék elegyet legalább 40%-os víz retenciós kapacitással rendelkező porózus kationcserélő gél-gyantán engedik át, ahol a gyanta kationcserélő csoportokat tartalmazó üreges gél kopolimer gyöngyökből áll, ahol az üreges gél gyöngy kopolimer mikropórusos és mezoporózus jellegű, és ahol a gyöngyöket közömbös oldószer jelenlétében monovinilidén monomereknek és keresztkötést képző monomereknek polimerizációjá-

val állítják elő, ahol a közömbös oldószert olyan mennyiségben alkalmazzák, amely a gyanta víz retenciós kapacitását legalább 1%-al megnöveli, az egyébként hasonló, ismert gél-gyanták víz retenciós kapacitásához viszonyítva, amely ismert gyantákat gyöngy kopolimerekből állítanak elő higitószer nélkül, és

b) majd a felvitt folyadék elegyet eluálják, amikor is az első cukor komponensnek a gyantán való áthaladási sebessége eltérő a második komponensnek a gyantán való áthaladási sebességétől, amikor is egy első termékáramot, majd egy második termékáramot kapnak.

1142/94

00015

A KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

NS20/6
C/3K 3/00
C/3D 3/14

ELJÁRÁS CUKORTARTALMÚ FOLYADÉKELEGYEK KROMATOGRÁFIÁS
SZÉTVÁLASZTÁSÁRA PORÓZUS KATIONCSERÉLŐ GÉL GYANTÁK
ALKALMAZÁSÁVAL

The Dow Chemical Company, Midland, MI, US

Feltalálók:

DORTA Antonio, Midland, MI, US,

DHINGRA Yog R., Midland, MI, US,

PYNNONEN Bruce W., Midland, MI, US

Nemzetközi bejelentés napja: 1992. 09. 28.

Nemzetközi bejelentés száma: PCT/US92/08231

Elsőbbsége: 1991. 10. 23. (07/781 462) US

Nemzetközi közzététel száma: WO 93/08308

A találmány tárgya eljárás cukortartalmú folyadék-elegyek kromatográfiás szétválasztására, amelynek során elválasztó közegként porózus kationcserélő gél gyantát használunk a cukortartalmú elegyek szétválasztására.

Ismeretes, hogy különféle anyagok kromatográfiás szétválasztása elvégezhető oly módon, ha álló fázisként ioncserélő gyantát alkalmaznak. Ezen eljárásoknál szerves vegyületek elegyét, szerves vegyületek és sók elegyét, sók és savak elegyét, valamint sók elegyét anion- vagy kationcserélő gyanták segítségével választják szét.

Különösen nagy gyakorlati jelentősége van a magas fruktóztartalmú kukorica szirup (HFCS) előállításánál a fruktóznak a glukóztól és egyéb oligoszacharidoktól való elkülönítésére^{nek}. Ezen művelet során a glükóz és fruktóz folyékony elegyét egy vagy több oszlopon bocsátják át, ahol az oszlopok rendszerint kalcium-só formájában erősen savas típusú ioncserélő gyantát tartalmaznak. A fruktóz nem halad át olyan gyorsan az oszlopon, mint a glükóz, ennek következtében az átmenő folyadékban külön-külön kapjuk meg a magas arányban fruktóz- illetve glükóztartalmú termékáramot. A magas fruktóztartalmú eluátumot ezután élelmiszerek, így például alkoholmentes italok édesítésére használják. Ezt a folyamatot szemlélteti Welstein és Sauer: "Separation of Glucose and Fructose: Effects of Resin Characteristics on Separation" közleménye [Ion Exchange Technology, Naden and Streat, kiadók, Society of Chemical Industry, London, 466-471. oldal].

A cukrok szétválasztásához alkalmazott ioncserélő gyanta rendszerint keresztkötéseket tartalmazó polimer ré-

szecskékből áll, ahol a polimer kationcserélő funkciós csoportokat hordoz. A találmányt megelőzően az ismert megoldásnál a gyantát szuszpenziós polimerizációs eljárással állították elő közömbös oldószer nélkül, alacsony vagy közepes szintű keresztlinketést létesítő anyagok segítségével. Lásd például a 3 044 905 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírást. A továbbiakban alkalmazott "hagyományos gél gyanta" kifejezés olyan gyantákra vonatkozik, amelyeket kopolimer gyöngyökből állítanak elő, ahol a gyanta előállításakor a polimerizációnál nem alkalmaznak közömbös oldószert.

Noha a cukrok kromatográfiás szétválasztása kedvező eredménnyel ment végbe a hagyományos gél gyanták alkalmazása esetén, kívánatos ennél még hatásosabb szétválasztást/magasabb hozamot biztosító megoldást választani. Így kísérleteket végeztek az ioncserélő gyanták módosítására, annak érdekében, hogy megjavítsák a szétválasztás kinetikáját.

Egy egyébként hasonló eljárásban olyan gyantát alkalmaznak, amely kedvezőbb kinetikával megy végbe, és a konvencionális gél gyanták alkalmazásával szemben határozott előnyöket biztosít. Így például adott tisztaság és hozam mellett az átfutási sebesség növelése lehetővé teszi, hogy az oszlopot nagyobb mennyiségekkel táplálják be. Másik szempont, hogy a megnövelt átfutási sebesség magasabb hozamot és/vagy tisztaságot biztosít a hagyományos gél gyantákhoz viszonyítva lényegében azonos oszlopkromatográfiás körülmények között. Az új megoldás további előnye, hogy csökkentett mennyiségű deszorbeáló oldószerre van szükség ahhoz, hogy az oszlopról a terméket eluálják, ami csökkenti az eluáló oldószerrel kapcsolatos

költségeket. A megnövelt átfutási sebesség lehetővé teszi, hogy nagyobb méretű gyantaszemcséket alkalmazzanak, ami elősegíti, hogy nagyobb sebességgel végezzék a betáplálást és/vagy nagyobb koncentrációjú betáplált elegyet vigyenek fel, ami kedvezőbb hozamot és/vagy tisztaságot biztosít anélkül, hogy az oszlopon a nyomást meg kellene növelni. A nagyobb átfutási sebességet biztosító gyanták lehetővé teszik azt, hogy az oszlopra felvitt elegy koncentrációját növeljük és így az előállítási művelet sebességét is fokozzuk.

Az átfolyási sebességen túlmenően egy másik fontos gyanta paramétert képez az átfolyás karakterisztikája, vagyis, milyen könnyedséggel halad át a folyékony elegy a szilárd anyagon, vagyis a gyantát tartalmazó oszlopon. Előnyös, ha a mobil fázis gyorsan halad át a gyantán, alacsony nyomás mellett. Az ipari kromatográfiás szétválasztáshoz alkalmazott berendezés általában nem ellenálló magas nyomással szemben, így az átfolyási sebességet nem lehet nagymértékben növelni a mobil fázisra alkalmazott nyomás fokozásával.

Azt találtuk azonban, hogy a hagyományosan alkalmazott gél gyantákon az átfolyási sebesség javítására irányuló módosítások egyidejűleg a folyási karakterisztikát rontották. A gyantán való átfolyás sebessége javítható a gyanta részecskeméretének csökkentésével, vagy a gyanta víz visszatartó kapacitásának fokozásával oly módon, hogy a kopolimer matrixban csökkentik a keresztkötés-tartalmú monomerek mennyiségét. Azonban sajnálatos módon ezen módosítások rontják a gyanta folyási karakterisztikáját, aminek következtében egy adott nyomásnál a mobil fázis átfolyási sebessége csökken. Ily módon az

átfolyási sebességben mutatkozó előnyös javulás általában az átfolyási karakterisztika nem kívánatos romlásához vezet.

Ezen túlmenően a keresztkötések jelentős mértékű csökkentése nem kívánatos, minthogy ez a gyantát az oxidatív bomlással szemben érzékenyebbé teszi. Egy idő eltelte után a gyanták oxidálódnak és a kopolimer matrixban lévő keresztkötések felszakadása révén minőségük romlik. A keresztkötések számának csökkenése olyan gyanta szemcséknél következik be, amelyek puhábbak és elasztikusabb természetűek; ilyen esetben a gyantatartalmú oszlopon az áthaladási nyomás kisebb lesz, amikor is egyidejűleg az átfolyási sebesség is lecsökken. Ezért a keresztkötések számának csökkentése a gyanta hasznos élettartamát csökkenti.

Ennek következtében kívánatosnak látszik olyan kromatográfiás szétválasztási eljárást kidolgozni a cukroknak a cukortartalmú folyadékelegyből való elkülönítésére, ahol az álló fázisként alkalmazott ioncserélő gyanta gyorsabb, hatásosabb, nagyobb tisztaságot biztosító elválasztást eredményez.

A találmány szerinti megoldással fenti célokat elérve olyan kromatográfiás eljárást biztosítunk a cukortartalmú elegyekből a cukrok elkülönítésére, ahol az elegyben ^{az} első cukor komponens mellett egy második cukorféleség, továbbá szerves savak, aminosavak, alkoholok, és szervesetlen savak vannak jelen. A találmány szerinti megoldással először egy olyan eluátum áramot kapunk, amely nagy mennyiségben tartalmazza az első cukor komponenset, majd egy második eluátumot nyerünk, amely nagy mennyiségben tartalmazza a második komponenset. A találmány szerinti megoldásnál a folyadék elegyet egy porózus gél

jellegű kationcserélőt tartalmazó szilárd fázissal hozzuk érintkezésbe, ahol az ioncserélő gyanta különféle porózus, gél jellegű polimer gyöngyökből áll, amelyek kationcserélő funkciós csoportot hordoznak. A porózus gél jellegű polimer gyöngyöket oly módon állítjuk elő, hogy legalább egy monovinilidén monomert egy keresztkötést képző monomerrel polimerizálunk hatásos mennyiségű közömbös oldószer jelenlétében. Ezt követően a folyadék elegyet oly módon eluáljuk, hogy az első cukor komponens olyan sebességgel haladjon át a gyantán, ami eltér a második komponensnek a gyantán történő áthaladási sebességétől; ily módon egy első, majd egy második, egymástól elkülönített, termékben gazdag eluátumot kapunk.

Az 1. ábra egy olyan berendezés áramlási diagramját mutatja be, amely berendezés segítségével megállítható a vizsgált gyanta elkülönítési faktora, vagyis az a szám, amely a gyantának egy adott sugár komponens elválasztó képességét szemlélteti. Az 1. ábrát a következőkben az 1-7. példák ismeretük részletesen.

A találmány szerinti megoldással egy szétválasztandó folyadék elegyet, amely egy első cukor komponens és legalább egy második komponens is tartalmaz két vagy több olyan eluátumra bontunk szét, amelyek mindegyike az egyik komponens viszonylag nagyobb arányban tartalmazza, mint az az eredeti folyadék elegyben jelen volt. Második komponensként az alábbi vegyületek szerepelhetnek: egy második, az első komponensből eltérő cukor komponens, egy nem-cukor jellegű komponens, mint szervetlen sók, aminosavak, alkoholok, szerves savak, vagy szerves savaknak sói. A találmány célszerű megoldása szerint a

szétválasztandó folyadék elegy legalább két cukor komponenst tartalmaz. A találmány szerinti megoldásnál számításba jöhető cukrok közül említjük meg a glükózt, fruktózt, laktózt, szacharózt, maltózt, gülózt, galaktózt, szorbózt, xilózt, mannózt, izomaltózt, stachiózt, arabinózt, tagatózt, raffinózt, valamint az oligoszacharidokat. Különösen számottevő jelentőségűek a fruktózt és glükózt tartalmazó folyadék elegyek.

Nem-cukor jellegű komponensek lehetnek olyan vegyületek, amelyek nem befolyásolják számottevően a folyékony elegyben lévő cukrok szétválasztását.

A szervesetlen sók közül jelen lehetnek olyan sók, amelyek a szétválasztandó folyékony elegyben oldódnak, ezek közül leginkább az alkálifém- vagy alkáliföldfém halogenidek jönnek számításba. A szervesetlen sókra példaként említjük meg a kálium-kloridot, nátrium-kloridot, kalcium-kloridot, magnézium-kloridot, kálium-szulfátot, valamint a nátrium-karbonátot.

A figyelembeveendő aminosavak olyan széntartalmú vegyületek, amelyek a folyékony elegyben oldódnak, és amelyekben legalább 1 aminocsoport ($-NH_2$) és 1 karboxilcsoport ($-COOH$) van. Az aminosavakra példaként említjük meg a glicint, alanint, glutamint, lizint és a fenil-alanint. Előnyösek a legfeljebb 10 szénatomot, vagy célszerűen legfeljebb 7 szénatomot tartalmazó aminosavak.

A számításba veendő alkoholok közül megemlítjük a legfeljebb 10 szénatomos, egy vagy több hidroxicsoportot tartalmazó alkoholokat. Előnyös az 1-7 szénatomos alkoholok jelenléte. A számításba jövő alkoholok közül említjük meg a metanolt, etanolt, n-propanolt, izopropanolt, n-butanolt, terc-butanolt,

n-pentanolt, n-hexanolt, ciklohexanolt, továbbá az n-oktanolt.

Az esetleg jelen lévő szerves savak közül figyelembe kell venni az 1-10 szénatomos 1 karboxilcsoportot tartalmazó szerves savakat. Előnyösek az 1-7 szénatomos szerves savak. A megfelelő szerves savakra példaként említjük meg a benzoetsavat, citromsavat, ecetsavat, hangyasavat, propionsavat, vajssavat, továbbá ezen savak sóit. Abban az esetben, ha a sav só formájában van jelen, a sóban lévő kation előnyösen alkáli- vagy alkáliföldfém-ion, így például nátrium-, kálium- vagy kalcium-ion.

Mint az előbbieken említettük, az elválasztásra szánt elegy folyékony oldat formájában alkalmazandó. Minthogy a cukor és nem-cukor jellegű vegyületek a szétválasztás hőmérsékletén általában szilárd halmazállapotúak, egy oldószer használhatunk azzal a feltétellel, hogy az oldószer nem befolyásolja előnytelenül a szétválasztást és nem reagál az ioncserélő gyantával. Oldószerként előnyösen használhatunk vizet, valamely poláros szerves oldószerrel, vagy egyéb vízzel elegyedő oldószerrel, minthogy ezen oldószerrel a gyantát duzzasztják, és ily módon megkönnyítik a cukor és nem-cukor jellegű vegyületek diffúzióját a gyantán keresztül.

A találmány szerinti megoldásnál a szétválasztandó folyékony elegyet porózus, gélszerű kationcserélő gyantán engedjük át. A gyanta keresztmolekulát tartalmazó kopolimer gyöngyökből áll, amelyekben kationcserélő csoportok találhatóak. Kationcserélő csoportként előnyösen erős vagy gyenge savcsoportok szerepelhetnek, előnyös, ha kationcserélő csoportként erős sav csoportok, célszerűen szulfonsav csoportok vannak

jelen.

A funkciós csoportokhoz általában egy ion kapcsolódik, a funkciós csoportokon lévő ion jellegét a szétválasztandó anyag természetétől függően választjuk meg, de általában a kationcserélő csoportokon hidrogén-ion, fém-ion vagy ammónium-ion van jelen. A kationcserélő csoporton lévő ion lehet alkálifém- vagy alkáliföldfém-ion; az előnyösen szereplő ionok közül megemlítjük a nátrium-, kálium-, kalcium-, stroncium-, barium-, valamint a magnézium-ionokat. Fruktózt és glükózt tartalmazó folyékony elegy szétválasztásához előnyösen a kationcserélő csoporton kalcium-ion van jelen.

Az alkalmazott gyanták általában olyan kopolimer gyöngyökből készülnek, amelyek legalább egy monovinilidén monomer és egy keresztkötést létesítő monomer polimerizációjából készülnek hatásos mennyiségű közömbös oldószer jelenlétében. A "hatásos mennyiségű" kifejezés olyan mennyiségű közömbös oldószerre vonatkozik, amely elegendő ahhoz, hogy jelenlétében egy porózus gél kopolimer képződjön, de nem elegendő ahhoz, hogy egy makropórusos kopolimer jöjjön létre. A felhasználandó közömbös oldószer mennyiségét az alábbiakban ismertetjük.

A "makropórusos" kifejezés (a továbbiakban makroretikulárisnak is említve) jól ismert a szakember számára, általában olyan gyantákra vonatkozik, amelyeket gyöngy kopolimerekből állítanak elő, amelyekben sűrűn egymás mellett polimer láncokat tartalmazó régiók vannak molekuláris méretű porózitással, amelyek között olyan kopolimertől mentes üregek vannak, amelyeket gyakran mezopórusoknak (50-200 Å) és makropórusoknak (>200 Å) is neveznek; ellentétben a gél-típusú vagy

mikropórusú gyantákkal, amelyekben a pórusok általában 50 Å-nél kisebb molekuláris méretűek. A makropórusú és mikropórusú gyantákat a 4 224 415 és a 4 382 124 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások ismertetik részletesen. A találmány szerinti megoldáshoz alkalmazott pórusos gél gyantákban mikropórusosság és mezopórusosság található, de a gyanta lényegében mentes a makropórus részektől.

Közömbös oldószerként célszerűen olyan szerves vegyületeket alkalmazunk, amelyek a monovilidén-származékok és keresztlinketést létesítő monomerek polimerizálásánál az alább meghatározott körülmények között a reakció komponensekre nézve lényegében közömbösek maradnak. A megfelelő közömbös oldószer előnyös esetben elegyedik a monomerekkel, de a reakció során keletkező kopolimereket nem oldja fel. Közömbös oldószerként általában olyan szerves vegyületeket alkalmazunk, amelyek forráspontja 60 °C felett van, ezek közül említjük meg az aromás szénhidrogéneket, alifás szénhidrogéneket, alifás alkoholokat, továbbá a halogénezett szénhidrogéneket. E szerves vegyületek közül példaként megemlítjük a pentánt, hexánt, heptánt, izooktánt, benzolt, toluolt, xilolt, a klór-benzolt, metilén-kloridot, etilén-dikloridot, etilén-dibromidot, triklór-etilént, terc-amil-alkoholt, n-butanolt, szek-butanolt, 2-etil-hexanolt, valamint a dekanolt. Egyéb közömbös oldószeres ismeretét találjuk a 3 176 482 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban.

A hatásos mennyiségű közömbös oldószer kifejezésen általában olyan mennyiséget értünk, amely lényegében elegendő ahhoz, hogy megakadályozza a fázisátváltást, ami a makropóru-

sos kopolimerek képződéséhez vezetne. A fentiekben alkalmazott "közömbös oldószer szint" azon százalékos értékre vonatkozik, amit akkor kapunk, amikor a közömbös oldószer tömegarányát az alkalmazott monomerek tömegéhez viszonyítjuk (a monovinilidén-származék és keresztkötést képző monomerek össztömegére számítva) és az arányt 100-al megszorozzuk. Általában a közömbös oldószer szint előnyösen 5-50% között, célszerűen 10-40% között, még előnyösebben 20-30% között van. Azonban meg kell jegyezni, hogy a találmány szerinti kromatográfiás szétválasztásnál a közömbös oldószer optimális mennyisége függ az alkalmazott speciális monomerféleségtől, a keresztkötést lehetővé tevő monomertől a polimerizálandó elegyen belül, valamint a felhasznált közömbös oldószertől. A hatásos mennyiségű közömbös oldószer alkalmazása előnyösen megnöveli az előállítandó porózus gél-gyanta víz retenciós kapacitását, amennyiben ezen értékét egy egyébként hasonló hagyományos módon előállított gél-gyantánál kapott értékkel hasonlítjuk össze. A víz retenciós kapacitás növekedése előnyösen 1-15% között van, célszerűen ez az érték 2-7% a hagyományos gél-gyanta víz retenciós kapacitásához viszonyítva.

Az "egyébként hasonló hagyományos gél-gyanta" kifejezés olyan gél állapotú gyöngy kopolimerekre vonatkozik, amelyeket közömbös oldószer alkalmazása nélkül állítottak elő. Az "egyébként hasonló" kifejezés arra vonatkozik, hogy a hagyományos gél-gyantát ugyanabból a monomerből állították elő, mint a találmány szerinti porózus gél-gyantát, és ahol a hagyományos gél-gyanta keresztkötés szintje, a gél-gyantában lévő kation és száraz tömeg kapacitás lényegében azonos, mint

a találmány szerinti gél-gyantánál.

A találmány szerinti megoldásnál alkalmazható monomerek közül megemlíthetjük a polimerizációhoz alkalmazható monovilidén vegyületeket. Ezen monomerek jól ismertek a szakirodalomból [Polymer Processes, Schildknecht Calvin E. szerkesztésében, Interscience Publishers, Inc. kiadó, New York (1956), III. kötet, 69-109. oldal]. A 78-81. oldalon a II. táblázatban a Schildknecht által szerkesztett fejezetben számos olyan megfelelő monovilidén monomer van említve, amelyek a találmány szerinti megoldáshoz alkalmazhatók. Különösen figyelemre méltók a vízben oldhatatlan monomerek, amelyek közül megemlítjük a monovilidén aromás vegyületeket, mint például a sztírolt, vinil-naftalint, az alkilén-csoporttal szubsztituált sztírolokat (elsősorban a monoalkil-csoporttal szubsztituált sztírolokat, mint a vinil-toluolt és az etil-vinil-benzolt), továbbá a halogénnel szubsztituált sztírol-származékokat, mint például a bróm- vagy klór-sztírolt és a vinil-benzil-kloridot; továbbá az α -, β -helyzetben etilén kötést tartalmazó telítetlen karbonsav-észtereket, így például az akrilsav- vagy metakrilsav-észtereket, mint a metil-metakrilátot és etil-akrilátot; továbbá a fent említett monomerek elegyét. Az előnyösen alkalmazható monovinilidén monomerek közül említjük meg az aromás monovinilidén-származékokat, így például a sztírolt, vinil-benzil-kloridot, monoalkil-csoporttal vagy halogénatommal szubsztituált sztírolt, valamint ezek elegyét.

A megfelelő pórusos gyöngy kopolimer gélek előállításához számos keresztkötést létesítő monomert alkalmazhatunk. Ezen monomerek jól ismertek, és az irodalomban a fent említett

Schildknecht-féle közleményben részletesen ismertetésre kerültek. Az előnyösen alkalmazható keresztkötést létesítő monomerek közül említjük meg az aromás, vízben oldhatatlan polivinilidén-származékokat, mint például a divinil-benzolt, divinil-toluolt, divinil-xilolt, divinil-naftalint, trivinil-benzolt, divinil-difenil-étert, valamint a divinil-fenil-szulfont. Előnyösen alkalmazhatók továbbá keresztkötést létesítő monomerként a polivinilidének, α -, β -helyzetben kettős kötést hordozó telítetlen karbonsavak és ezek észterei, mint például a különféle alkilén-diakrilátok, valamint az alkilén-dimetakrilátok.

A gyöngy kopolimerek ismert módon, szuszpenziós polimerizációs módszerekkel állíthatók elő. Az alkalmas módszerek közül megemlítjük például az egy lépésben végzett polimerizációs eljárást, amit Helfferich F. ismertetet az Ion Exchange (McGraw-Hill, 1962) monográfiában a 35-36. oldalon, ahol is a vízben oldhatatlan monomer elegyet szuszpenzió formájában polimerizálják összefüggő, vizes fázisban. Általában a keresztkötést létesítő monomert 1-10 tömeg%-ban, célszerűen 3-8 tömeg%-ban, legelőnyösebben 4-7 tömeg%-ban használják a monovinilidén monomer és a keresztkötést létesítő monomer össztömegére számítva. A monomer fázis tömegaránya az összefüggő vizes fázisra számítva általában 0,5-2 között van. A művelethez szabad gyök iniciátort használunk a polimerizáció beindításához, továbbá különféle szuszpendáló szereket adhatunk az elegyhez.

A gyöngy polimerek előállításához alkalmazhatunk több-lépéses polimerizációs eljárást is. A több-lépéses eljárást

beoltásos módszernek is nevezik, ez esetben a monomereket kettő vagy több adagban adjuk az elegyhez, minden egyes adag legalább 5%, előnyösen legalább 10% monomert tartalmaz a monomerek össztömegére számítva. Egy monomer adag beadagolása után a beadott monomereket polimerizáljuk mielőtt egy következő adagot juttatnánk az elegybe. A több-lépéses művelet leírását a 4 419 245 és 4 564 644 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban, valamint az 1 292 226 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban, valamint a 36-2192 számú közzétett japán szabadalmi leírásban (1961. március 28-i bejelentés) ismertetik.

A több-lépéses műveletnél szuszpenziót készítünk, ehhez polimer részecskéket alkalmazunk, amit a szuszpendáló szerrel elegyítünk, majd egy további monomer hozzáadásával polimerizációt végzünk. A műveletet végezhetjük szakaszosan a GB-A-728508 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban ismertettek szerint, vagy végezhetjük folyamatosan, a monomer adagokat folyamatosan vagy időnként adva a szuszpendált polimer részecskékhez a polimerizációs körülmények között; e műveletet a 4 419 245 és 4 564 644 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismerteti. Az alkalmazott eljárásnál különbségek lehetnek a beadagolt monomerek mennyisége tekintetében, a felhasznált keresztkötést létesítő monomer aránya, valamint a beadagolás körülményei vonatkozásában.

A szakaszos eljárásnál az első lépésben 10-85 tömeg% gyöngy kopolimer termék képződik az első monomer elegyből. A következő lépésben szabad gyökös iniciátort és egy második monomert tartalmazó elegyet adunk a polimer részecskékhez,

majd az elegyet polimerizáljuk. E műveletre jellemző, hogy a második monomer elegyében szabad gyökös iniciátor van jelen, továbbá, hogy az elegyet a polimer részecskékhez olyan körülmények között adjuk, hogy ne lépjen fel polimerizáció mindaddig, amíg a monomer elegyet alaposan el nem kevertük a polimer részecskékkel. E művelet során a polimer részecskéket célszerűen olyan polimer elegyben készítjük, amely 0,1-8, célszerűen 0,5-6 tömeg% keresztkötést létesítő monomert tartalmaz. A második monomer elegy 1-15, előnyösen 4-10 tömeg% keresztkötést létesítő monomert tartalmaz, azzal a feltétellel, hogy a keresztkötést létesítő monomerek össz mennyiségének aránya a keletkezett gyöngy kopolimerben nem több 10 tömeg%-nál.

Egy előnyös megoldás szerint szabad gyökös iniciátort nem tartalmazó monomer elegyet adunk a kopolimer részecskékhez megfelelő polimerizációs körülmények között, a monomer elegy előnyösen 10-80 tömeg%-ban, még előnyösebben 25-75 tömeg%-ban tartalmazza a végső kopolimer elegyet. Az előző lépésekben kapott kopolimer részecskék egy bizonyos mennyiségű szabad gyököt tartalmaznak, így ezek a kopolimer részecskéhez migrálva a monomer elegy polimerizációját elősegítik. A szabad gyökök forrásaként szolgálhat az előzőekben az elegyhez kevert iniciátor, vagy egy megelőző polimerizációs lépésből visszamaradt részben polimerizálódott monomer elegy. Ilyen műveletet ismeretnek a 4 564 644 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban.

A találmány szerinti eljárás egy kedvező megoldása szerint a kopolimert oly módon állítjuk elő, hogy első lépés-

ként a beoltáshoz alkalmazott kopolimer részecskéket az első monomer elegyével duzzasztjuk, ahol a monomer elegy előnyösen 1-8 tömeg%, célszerűen 1,5-6 tömeg%, még előnyösebben 2-5 tömeg% keresztkötést létesítő monomert tartalmaz, amikor is a monomer elegy részben polimerizálódik. A beoltáshoz alkalmazott polimer részecskék előnyösen 10-70 tömeg%-ban, még előnyösebben 25-60 tömeg%-ban tartalmaznak gyöngy kopolimer terméket, és a keresztkötéses monomer tartalom előnyösen 0,1-8 tömeg%, még előnyösebben 0,5-6 tömeg%, legelőnyösebben 0,75-5 tömeg%, a beoltáshoz alkalmazott részecskékben lévő monomer össztömegére számítva. Az első monomer elegy előnyösen 20-90%-ban, még előnyösebben 50-75%-ban polimerizálódik. Ezt követően egy következő lépésben egy második monomer elegyet adunk az elegyhez, a második monomer elegy 1-15 tömeg%, előnyösen 2-8 tömeg%, még előnyösebben 2-6 tömeg% keresztkötés tartalmú monomert tartalmaz, ugyanakkor lényegében mentes a szabad gyök iniciátoroktól, polimerizációs körülmények között a monomer elegyet folyamatosan adagoljuk a részben polimerizált részecskékhez. A második monomer elegyet tetszőleges sebességgel adhatjuk a polimer részecskékhez, általában a beadagolás sebességét konstansan tartjuk, és a beadagolást mintegy 0,5-10 óra alatt végezzük. A beadagolás befejezése után a polimerizációt folytatjuk mindaddig, amíg a monomernek kopolimerré való átalakulása legalább 95%-os nem lesz.

Az esetben, ha a gyöngy kopolimer matrixot több-lépcsős polimerizációs művelettel állítjuk elő, a találmány szerinti megoldásnál alkalmazott közömbös oldószert bármely szakaszban hozzáadhatjuk az elegyhez, így adhatjuk a beoltáshoz

alkalmazott részecskékhez, a monomer elegyekhez, vagy mindkettőhöz ily módon egy porózus gyöngy kopolimer gélt kapunk, amely alkalmas a találmány szerinti szétválasztáshoz. A találmány szerinti eljárás egy kedvező megoldása szerint a közömbös oldószert olyan polimerizációs lépésnél adjuk az elegyhez, amelyben viszonylag nagy mennyiségű keresztkötés tartalmú monomer van jelen az egyéb polimerizációs lépésekhez viszonyítva. Így például a közömbös oldószert célszerűen a beoltáshoz szánt részecskék előállításához alkalmazott monomerekhez adjuk, amikor is az ezt követő polimerizációs lépésekhez már viszonylag kisebb arányban használunk keresztkötést létesítő monomert. Másik megoldásként a közömbös oldószert előnyösen olyan monomer elegyekhez adjuk, amelyeket a következő polimerizációs lépésekhez használunk fel, s amelyekben a keresztkötést létesítő monomerek aránya viszonylag nagyobb a beoltáshoz használt részecskékben lévőhöz viszonyítva. A legelőnyösebb megoldás szerint a közömbös oldószert olyan polimerizációs lépéseknél adagoljuk, amelyekben a keresztkötést létesítő monomerek mennyisége legalább 2 tömeg%, még előnyösebben legalább 4 tömeg%, az ebben a lépésben jelenlévő összmonomerek mennyiségére számítva.

Szabad gyök iniciátorként bármely jól ismert hagyományos iniciátort alkalmazhatunk. Az iniciátorok közül megemlítjük az UV sugárzást és a kémiai reakciókat befolyásoló iniciátorokat, ezek közül az azovegyületeket, mint például az azo-bisz-izobutironitrilt; a peroxid-származékokat, mint például a benzoil-peroxidot, terc-butil-peroktoátot, terc-butil-perbenzoátot, valamint az izo-propil-perkarbonátot. Számos egyéb

megfelelő iniciátort ismertetnek a 4 192 921, 4 246 386 és 4 283 499 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások.

A szabad gyök iniciátort hatásos mennyiségben alkalmazzuk, vagyis amely elegendő egy monomer elegyben lévő monomer komponens polimerizációjának elindításához. A hatásos mennyiség általában különféle faktoroktól függ, ezek között szerepel az alkalmazott iniciátor típusa, valamint a polimerizálandó monomerek aránya és típusa. Általában az iniciátort 0,02-1 tömeg% mennyiségben adagoljuk a monomerek össztömegére számítva.

A gyöngy polimereket ismert módon átalakíthatjuk szulfonált, erős savas vagy kationcserélő gyantákká. Így például szulfonált gél-gyantát állíthatunk elő gyöngy kopolimerekből kiindulva olyan eljárásokkal, amelyeket például a 3 266 007, 2 500 149, 2 631 127, 2 664 801 és 2 764 564 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban, valamint egyéb irodalmi helyeken (Helfferich F. lásd fent megadott közleményét) ismertetnek. Általában a szulfonált kationcserélő gyantákat oly módon állítják elő, hogy gyöngy kopolimereket valamely szulfonálószerrel, így például koncentrált kénsavval (legalább 95 tömeg% kénsavat tartalmazó sav) oleummal, klór-szulfonsavval vagy kéntrioxiddal reagáltatnak olyan hőmérsékleten, és annyi ideig, hogy az kívánt mértékben szulfonálódjon. Szulfonálószerként célszerűen koncentrált kénsavat használnak. A koncentrált kénsavat olyan mennyiségben alkalmazzák, hogy az lehetővé tegye a reakcióelegy keverését a reakció időtartama

alatt. A koncentrált kénsavnak polimerhez viszonyított tömegaránya 6:1 és 20:1 között van. A gyöngy kopolimer és a sav elegyét általában 0 °C és 200 °C között tartják. A reakcióelegyet annyi ideig tartják ezen a hőmérsékleten, hogy olyan gyanták képződjenek, amelynek száraz tömeg kapacitása legalább 0,5 milliekvivalens/gramm (meq/g). Az esetben, ha a gyanta lényegében teljesen szulfonálódott, a száraz tömeg kapacitása előnyösen legalább 5 meq/g.

A találmány szerinti megoldáshoz alkalmazhatunk olyan gyantákat is, amelyekben a kopolimernek csak egy bizonyos régiójában vannak funkciós csoportok kialakítva. Példaként említjük meg azokat a gyantákat, amelyeknek csak a külső részén, a héjon vannak jelen funkciós csoportok, ilyen gyantákat ismerttet a 0 361 685 számú közzétett európai szabadalmi leírás.

Szulfonálás után a gél-gyantát vízzel mosva hidrolizálják, és némely esetben fémsóvá alakítják át. A gyantát célszerűen egy vizes kénsavoldat sorozattal mossák, ahol egyre hígabb kénsavoldatot használnak az egymást követő lépésekben, a végső mosáshoz vizet alkalmaznak. Ezt követően kívánt esetben az átmosott gél-gyantát fémsóvá alakítják; a műveletet oly módon végzik, hogy a kívánt fém-kationt tartalmazó vízzeloldható só vagy bázis vizes oldatával kezelik a gél-gyantát. Így például a kapott gyanta kalcium-származékká alakítható át oly módon, ha a gél-gyantát kalcium-kloriddal vagy kalcium-hidroxid-oldattal kezelik. A gyanta kívánt esetben egyéb származékká is átalakítható a kívánt fém vízzeloldható sóinak alkalmazásával.

Egy gyanta víz retenciós kapacitását oly módon hatá-

rozhatjuk meg, hogy meghatározott mennyiségű gél-gyantát vízzel duzzasztunk, a felesleges mennyiségű vizet ezt követően eltávolítjuk, majd a teljesen megduzzadt gyanta tömegét megmérjük. Ezt követően a gél-gyantát mérlegre helyezve szárítjuk mindaddig, amíg állandó súlyt el nem ér. A víz retenciós kapacitás értékét a megkötött víz mennyisége/gyanta összmennyisége plusz megkötött víz hányados adja meg. Egy teljes mértékben funkciócsoporttal ellátott gyanta esetében a víz retenciós kapacitás értéke előnyösen legalább 40%. A kedvező gyanták víz retenciós kapacitása azonban előnyösen 45-85% között van, még előnyösebb, ha ez az érték 55-70%, legelőnyösebb, ha ez az érték 60-65%. A víz retenciós kapacitást általában a gyanta hidrogén formájánál mérjük, hacsak az másként nincs feltüntetve.

A gyanta átlagos részecskeátmérője célszerűen 100-1000, előnyösebben 200-600, legelőnyösebben 350-500 mikrométer (μm). Előnyös, ha a gyanta részecskeméret eloszlása egy szűk határon belül van, aholis az adott esetben mért átlagos részecskeátmérőtől való eltérés az összes részecskének legalább mintegy 50 térfogat%-ánál, vagy még előnyösebben az összes részecske legalább mintegy 85 térfogat%-ánál csak $\pm 15\%$ -al tér el az átlagos részecskeátmérőtől. A részecskék átmérőjét és a méreteloszlást egy adott gyantaminta esetében egy HIAC Critérion PC-320 típusú részecskeméret analizátor segítségével (The Pacific Scientific Company) vagy hasonló mérésekre alkalmas egyéb ekvivalens műszerrel végezzük.

A találmány szerinti megoldásnál az elválasztandó folyadékkeleget egy porózus gél-gyantából álló álló fázissal hozzuk érintkezésbe olyan körülmények között, hogy az első

cukor komponens a szilárd fázison eltérő sebességgel haladjon át, mint a folyékony elegyben lévő második cukor komponens. Előnyös esetben az álló fázis egy gél-gyantát tartalmazó oszlop-ból áll, amikor is egy kromatográfiás oszlopot olyan mennyiségű gyantával töltünk meg, hogy az a kívánt komponensek szétválasztását biztosítsa. Ezt követően a folyékony elegyet a szilárd fázisra visszük fel, majd ismert módon eluálást végzünk, ehhez olyan oldószert alkalmazunk, amely az elegy komponenseit oldja. A művelet során a szilárd fázisról eluálódó termékek közül az első cukor komponens az első termékáramban jelenik meg, majd az első cukor komponens nem tartalmazó második termékáramot kapunk. Előnyös esetben a művelet során legalább két termékáramot nyerünk, ahol mindegyik áram viszonylag tisztán tartalmaz egy adott cukor vagy nem cukor komponens a másik termékáramhoz viszonyítva. Ioncserélő gyanták segítségével végzett kromatográfiás elválasztási módszerek ismertek [lásd például Wankat: Large-Scale Adsorption and Chromatography, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida (1986), valamint a 4 182 633 és a 2 985 589 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások].

A szétválasztás körülményei nagymértékben a szétválasztandó folyadék elegy jellegétől függenek. A szétválasztás hőmérsékletét általában behatárolja a fagyáspont, a forráspont, a szétválasztandó folyadékelegy viszkozitása, valamint a cukor komponensek, nem-cukor komponensek, valamint a gyanta bomlásának a hőmérséklete. A szétválasztás hőmérséklete általában 20 °C és 100 °C között van.

A folyékony elegyben lévő cukor és nem-cukor komponens-

sek koncentrációja előnyösen 1-95 tömeg% az elegy össztömegére viszonyítva. Célszerű a cukor és nem-cukor komponenseket a lehető legmagasabb koncentrációban szerepeltetni azért, hogy elkerüljük a nagy mennyiségű oldószer eltávolítását a termékáramból. A betáplált folyadék koncentrációja függ ezenkívül bizonyos mértékben a hőmérséklettől, minthogy a nagy koncentrációjú cukoroldatok alacsonyabb hőmérsékleteken hajlanak arra, hogy igen viszkózusakká váljanak. Abban az esetben, ha nem cukor jellegű komponensek is vannak a szétválasztandó folyadékelegyben jelen, célszerű, ha ezek mennyisége 60 tömeg%-nál kisebb, még előnyösebb, ha ez az érték 30 tömeg% alatt van az elegyben lévő összes cukor és nem-cukor komponensre számítva.

A folyékony elegy folyási sebessége nagymértékben változhat, és függ az adott esetben szétválasztandó elegytől. Legtöbb esetben a szétválasztásnál a folyássebesség 0,1-20, előnyösen 0,25-5, még előnyösebben 0,4-2 ágytérfogat/óra (ahol az "ágytérfogat" kifejezés alatt a gyanta-ágy térfogatával azonos folyadéktérfogatot jelöl).

Az eluensként alkalmazott deszorbeáló oldószer tömege széles határok között változhat és nem különösebben kritikus. Általában előnyös a deszorbeáló oldószer alkalmazását minimum tartani azért, hogy a termékáramból kisebb mennyiségű deszorbeáló oldószert kelljen eltávolítani. Így például folyamatos eljárásoknál a betáplált térfogat 0,1-20, előnyösen 1-8, még előnyösebben 2-4-szeresét teszi ki az eluálószer térfogata. Szakaszos vagy pulzáló eljárásoknál az eluálószer térfogata célszerűen az ágytérfogat 50-szerese is lehet.

Egy fruktózt/glükózt tartalmazó folyadékelegyet szétválasztásánál előnyös esetben fruktózt és glükózt tartalmazó vi-
zes oldatból indulunk ki, mint például amit az izomerizálási
műveleteknél kapunk, ezen folyadékelegyet a gyanta-ágyon át-
engedjük, majd vízzel eluáljuk, ily módon olyan termékáramot
kapunk, amely viszonylag nagyobb koncentrációban tartalmaz
fruktózt. Előnyös esetben a termékelegyet legalább 50% fruktózt
tartalmaz, még előnyösebben legalább 55%, legelőnyösebben
55-99% fruktózt tartalmaz. A szétválasztást célszerűen 20 °C
és 80 °C közötti, előnyösebben 40 °C és 70 °C, legelőnyösebben
50 °C és 60 °C közötti hőmérsékleten végezzük azért, hogy
csökkentsük a cukoroldat viszkozitását, valamint, hogy aka-
dályozzuk az oldatban a mikroorganizmusok szaporodását anél-
kül, hogy a cukrot magát lényegében elbontanánk. A betáplált
folyadékelegyen a cukor koncentrációja előnyösen 30-75 tö-
meg%, előnyösebben 45-65 tömeg%, legelőnyösebben 50-60 tömeg%
között van. A folyási sebesség célszerűen 0,1-20, előnyösen
0,25-2,5, még előnyösebben 0,4-1,5 ágytérfogat/óra. Az elu-
álószer térfogata előnyösen a betáplált szétválasztandó elegy
térfogatának 0,1-20-szorosa, célszerűen 1-8-szorosa, még
előnyösebben 2-4-szerese.

Noha alkalmazhatunk egyenáramú eluálást, kedvezőbb
szétválasztást és nagyobb hatásosságot érünk el, ha az eluáló-
szert újra feltöltjük, vagy az eluálószer ellenáramban hasz-
náljuk, vagy szimulált ellenáramú vagy pseudo-ágymozgást (szi-
mulált ágymozgást) alkalmazó műveletet végzünk. Ezen eljárá-
sokat az irodalomban részletesen ismertetik [Wankat, supra,
Food Processing, (1979. július), 74-75. oldal; Chemical

Engineering, (1983. január 24.) 50-52. oldal; továbbá Bieser és de Rosset: "Continuous Countercurrent Separation of Saccharides with Inorganic Adsorbents"; Die Stärke, (1977. évfolyam) 11. szám, 392-397. oldal].

A jelen találmány szerinti megoldáshoz alkalmazott porózus gél-gyanták kedvező kinetikai tulajdonságokat mutatnak, és a hagyományos gél-gyantákhoz viszonyítva a szétválasztás hatásossága is előnyösebb. Az esetben, ha a találmány szerinti porózus gél-gél-gyantát alkalmazzuk a szétválasztáshoz a kromatográfiás művelet során, az első cukor komponens hozama célszerűen legalább 5%-al, előnyösen legalább 10%-al, legelőnyösebben legalább 20%-al nagyobb, mint általában egy hasonló hagyományos gél-gyanta alkalmazásával végzett műveletnél, ahol hasonló vagy jobb folyási karakterisztikák mutatkoznak, mint az egyébként hasonló eljárásban. A fentiekben alkalmazott "százalékos hozam" kifejezés olyan százalékos értékre vonatkozik, amit úgy kapunk, hogy egy adott tisztaságban elkülönített komponens mennyiségét elosztjuk e komponensnek a szétválasztandó folyadék elegyben lévő mennyiségével, majd a kapott arány értékét 100-al megszorozzuk. A fent alkalmazott "tisztaság" kifejezés azt jelenti, hogy az adott komponens tömegaránya az össz cukor és nem-cukor komponensekhez viszonyítva a termékáramban bizonyos százalékos értéket képvisel, így például 80%-ot jelent.

Egy porózus gél-gyanta szétválasztási hatékonyságát értékelhetjük oly módon is, hogy egy folyadékelegyből elkülönített adott cukor komponensre vonatkozó szétválasztási faktort összehasonlítjuk egy másik porózus gél-gyantára és/vagy

hagyományos gél-gyantára vonatkozó szétválasztási faktorról. A szétválasztási faktor (SF) azt a számot jelöli, amit egy magasnyomású folyadékkromatográfia (HPLC) szétválasztási adatai alapján számíthatunk ki az 1-7. példákban leírtak szerint. Általában egy keresett cukor komponensre vonatkozó SF értéke oly módon határozható meg, hogy egy adott cukor és nem-cukor komponenseket tartalmazó oldatból alikvot részt injektálunk be a HPLC-készülékbe az 1-7. példákban leírtak szerint, majd a kromatogram adatokból az alábbi képlet alapján számítjuk ki az SF értéket:

$$SF = (t_n - t_m) / t_{n1/2}$$

ahol

t_n értéke azt az eltelt időt jelöli, amely szükséges a megkötött (retardált) komponens csúcs maximális magasságának eléréséhez az alikvot rész beinjektálásának időpontjához viszonyítva;

t_m azt az időt jelöli, amely a meg nem kötött komponens csúcs maximális magasságának eléréséhez szükséges az alikvot rész beinjektálásának időpontjához viszonyítva; továbbá

$t_{n1/2}$ azt az eltelt időt jelöli (percekben kifejezve), ami szükséges a megkötött komponens maximális csúcs magasság felének eléréséhez.

A t_n , t_m és $t_{n1/2}$ időegységek azonosak, ezeket megadhatjuk percben, így dimenziótól mentes számot kapunk. Az a gyanta, amely nagyobb SF értéket mutat élesebb, határozottabb



kromatográfiás szétválasztást biztosít a keresett komponens vonatkozásában, szemben az alacsonyabb SF értékű gyantákkal.

A találmány szerinti megoldás szerint alkalmazott porózus gél-gyanták SF értéke egy adott cukor komponens esetében előnyösen legalább 5%-al, még előnyösebben legalább 10%-al, legelőnyösebben legalább 20%-al nagyobb, mint az egyébként hasonló, hagyományos gél-gyanták SF értéke.

A találmány szerinti megoldást az alábbi példák szemléltetik a korlátozás szándéka nélkül. A példákban megadott részértékek és százalékos értékek tömegértékekre és tömegszázaléokra vonatkoznak; a hőmérséklet értékek - hacsak mégképp nincs feltüntetve - Celsius-ra ($^{\circ}\text{C}$) vonatkoznak.

1-7. példák

Porózus gél-gyanták előállítására és vizsgálatára

4 literes polimerizációs edénybe mért mennyiségű sztirolt tartalmazó monomer fázist viszünk, ehhez a kereskedelemben beszerezhető 55%-os divinil-benzol-oldatot (az oldat lényegében etil-vinil-benzolt tartalmaz), közömbös oldószerként izooktánt, valamint polimerizációs iniciátorként terc-butil-perbenzoátot, valamint 50%-os terc-butil-peroktoát oldatot adunk; a komponenseket folyamatos vizes fázisban szuszpendáljuk. A divinil-benzol-oldat a kereskedelmi forgalomban a Dow Chemical Company-től szerezhető be. A vizes fázis nátrium-dikromátnak 60 tömeg%-os vizes oldatából, karboxi-metil-metil-cellulóznak (CMMC) 1%-os vizes oldatából és ^{1. táblázat} mért mennyiségű ^{1. táblázat} tartalmaz. Az alkalmazott anyagok mennyiségét az 1. táblázatban feltüntetett példák szemléltetik. A közömbös oldószer koncentrációját hasonlóképpen az 1. táblázat tünteti fel.

1. táblázat

Az 1-7. példák szerinti gyanták előállítására, A, B összehasonlító példák adatai

Példa- szám	Sztirol (g)	DVB oldat (g)	Izooktán (g)	t-BPO(1) (g)	t-BPB(2) (g)	Nátrium- dikromát-ol- dat (g)	CMMC oldat (g)	Víz (g)	Közömbös oldószer szint(3) (%)
1.	583,5	66,5	32,5	0,47	0,31	1,1	204,7	477,8	5
2.	583,5	66,5	65	0,47	0,31	1,2	214,5	500,5	10
3.	448,8	51,2	75	0,36	0,24	2,5	450	1050	15
4.	673,3	76,8	150	0,30	0,36	1,5	270	630	20
5.	897,7	102,3	250	0,72	0,48	2,1	375	875	25
6.	583,5	66,5	195	0,47	0,31	1,4	253,5	591,5	30
7.	583,7	66,3	273	0,47	0,31	1,4	276,9	646,1	42
A	583,5	66,5	0	0,47	0,31	1,1	195	455	0
B	583,5	66,5	474	1,95	1,30	1,9	337	787	73

(1) t-BPO megjelölés terc-butil-peroktoátot jelent;

(2) t-BPB megjelölés terc-butil-perbenzoátot jelent;

(3) a közömbös oldószer szint (%) = (oldószer gramm/sztirol + divinil-benzol gramm) x 100.



A polimerizációs edényt megtöltjük, az edényt 350 fordulat/perc (RPM) sebességgel 30 percig rázatjuk. Ezután az edényt lezárjuk, majd nitrogén bevezetése közben 75 °C hőmérsékleten a reakcióedényt 10 óra hosszat ismét a fenti mértékben rázatjuk. Ezután a reakcióedényt egy további 1,5 óra hosszat 95 °C hőmérsékletre melegítjük, majd végül egy további 5 óra hosszat 120 °C hőmérsékleten tartjuk. A keletkezett kopolimer szemcséket a reaktorból elkülönítjük, vízzel alaposan mossuk, majd szárítjuk. A kopolimer szemcsék divinil-benzol tartalma 5,7% a kopolimer szemcsék össztömegére számítva.

A kapott kopolimer szemcséket ezután hagyományos módszerrel szulfonáljuk. A kopolimer szemcséket metilén-kloriddal, egy duzzasztószerrel, majd 99 tömeg%-os koncentrált kénsavoldattal elkeverve szuszpendáljuk, majd 30 percig hagyjuk duzzadni. A metilén-kloridot olyan arányban alkalmazzuk, hogy a metilén-kloridnak a gyöngy kopolimerhez viszonyított tömegaránya 1:2,5 legyen. A savat olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy a savnak a gyöngy kopolimerhez viszonyított tömegaránya 10:1 legyen. A megduzzadt kopolimer részecskéket ezt követően szulfonáljuk, ebből a célból a szuszpenzió hőmérsékletét 90 °C-on tartjuk mintegy 5 óra hosszat.

A szulfonált szemcséket (gyöngyöket) ezután hidratáljuk, ebből a célból a szulfonált gyöngyöket egyre hígabb, vizes kénsavoldattal mossuk. A szulfonált gyöngyöket először egy 43 tömeg%-os vizes kénsavoldat feleslegével mossuk. Ezt követően a mosáshoz 19 tömeg%-os vizes kénsavoldatot, majd végül 5 tömeg%-os vizes kénsavoldatot használunk. Végül a szulfonált kopolimer szemcséket vízzel semlegesre mos-

suk, és megállapítjuk a termék víz retenciós kapacitását (WRC), valamint száraz tömeg kapacitását (DWC). A vizsgálatokhoz a gyanta hidrogén formáját használjuk.

A mosott szemcséket ezután kalcium gyantává alakítjuk át, ezen célból a gél-gyantát 50%-os telített kalcium-hidroxid-oldattal kezeljük. Ezt követően a keletkezett gyantát vízzel alaposan mosva semleges pH-ra állítjuk. A gyantát ismét megvizsgáljuk, és meghatározzuk a gyanta kalcium alakjának WRC értékét. Az eredményeket a 2. táblázat mutatja be.

2. táblázat

Az 1-7. példák és az A) és B) összehasonlító példák szerint előállított gyanták tulajdonságai

Példa-szám	Közömbös oldószer szin (%)	DWC (meq/g)	WRC Ca ⁺⁺ alakban (%)	WRC H ⁺ alakban (%)	S.F.
1.	5	5,3	49,6	60,3	0,56
2.	10	5,2	50,2	60,8	0,58
3.	15	5,3	50,7	61,3	0,61
4.	20	5,1	52,7	62,4	0,67
5.	25	5,3	53,6	64,7	0,71
6.	30	5,3	54,1	65,6	0,69
7.	42	5,3	55,5	66,7	0,68
A	0	5,2	48,5	59,1	0,53
B	73	5,3	68,9	76,9	0,53

A DWC értékét jól ismert analitikai módszerrel határozzuk meg. A WRC értékét a fentiekben leírt módszerrel állapítjuk meg.

Minden egyes gyantára vonatkozóan megállapítjuk az SF értékét, ebből a célból 100 ml térfogatú gyantát - hidrogén alakjában - a kereskedelemben beszerezhető Waring keverő berendezésbe helyezünk, majd nagy sebességgel keverést végzünk mindaddig, amíg legalább 20 ml olyan gyantát nem kapunk, amelynél a gyanta részecskék átmérője 210-250 μm között van. Ezt követően a gyantát Ca^{++} alakba visszük át, ebből a célból a gyantát 250 ml 8 tömeg%-os kalcium-klorid-oldattal kezeljük 30 percig. A gyantát ezt követően vízzel alaposan mossuk. A gyantából 10 ml térfogatnyi mennyiséget egy 10 x 15 cm méretű Omnifit üvegoszlopba viszünk, az oszlop tartalmát vibráltatjuk, így az oszlop töltését egyenletessé tesszük.

Az SFk érték meghatározásához alkalmazott berendezés működésének diagramját az 1. ábra szemlélteti. Az eluensként felhasznált vizet 5 konténerben tartjuk, majd a 10 szivattyúval a 8 csövön keresztül felszívjuk. 10 szivattyúként Beckman 110B HPLC jelzésű szivattyút használunk. A víz a 15 vezetéken keresztül hagyja el a 10 szivattyút, a 15 csővezeték egy 30 "T" kapcsolón keresztül a 25 csővezetékhez kapcsolódik. A 25 csővezeték híg cukoroldatot szállít a 20 automata mintabeadagolóból, ez utóbbi Anspec AN-728 típusú automatikus beadagoló készülék. A híg cukoroldatot a 35 csővezeték a 40 üvegoszlophoz viszi, az üvegoszlop a fentiekben ismertetett gyanta mintát tartalmazza. Az oszlopról lejövő oldatot a 45 csővezeték egy Erma ERC-7512 típusú 50 törésmutató mérésére alkalmas

berendezéshez viszi. Az 50 készülékből leadott elektromos jeleket a 60 áramvezeték egy Hewlett-Packard HP3396A típusú regisztráló/integráló készülékhez (nincs bemutatva) vezeti. A Hewlett-Packard készülék automatikusan megállapítja a t_n , t_m és $t_{n1/2}$ -nek, a fentiekben definiált értékét. Az oszlopról lefolyó oldat a törésmutató meghatározó-készüléken keresztül az 55 csővezetéken távozik.

Minden egyes vizsgált gyanta esetében először vízzel eluálunk, amikor is ^a konstans átfolyási sebesség nagysága: 0,4 köbcentiméter/perc (cm^3/perc); a 40 oszlopon keresztül a vízzel való eluálást addig végezzük, amíg a regisztráló/integráló készüléken egy stabil alapvonal nem jelentkezik. Ezt követően a 20 automata minta beadagoló készüléken keresztül 50 mikroliter (μl) alikvot részt injektálunk be egy 0,05 tömeg%-os vizes fruktóz oldatból; ezután t_n és $t_{1/2n}$ értékét a regisztráló/integráló készülékkel meghatározzuk. Fentiekhez hasonlóan 50 μl alikvot részt viszünk fel az oszlopra egy 0,05 tömeg%-os vizes glükóz oldatból, majd t_m értékét meghatározzuk. Ezen cukoroldatok eluálása közben a vízáramlást konstans 0,4 cm^3/perc értéken tartjuk. SF értékét ezt követően a fent megadott egyenlet segítségével megállapítjuk. Fenti műveletet minden egyes 1-7. példa szerint előállított gyanta esetében megismételjük. Minden egyes gyantára vonatkozóan megállapítjuk a fruktózra vonatkozó SF értékét; ezen értékeket a 2. táblázat foglalja össze.

Az 1-7. példák szerinti eredményeket az A) összehasonlító példánál kapott eredménnyel összehasonlítva megállapítható, hogy a polimerizációhoz használt monomer elegyhez közöm-

bős oldószert adva az előállított gyanta víz retenciós kapacitása megnövekszik, továbbá a hagyományos gél-gyantához [A) összehasonlító példa) viszonyított SF érték legalább 5%-os növekedést mutat.

A) összehasonlító példa

Az 1. példa szerinti műveletet megismételjük azzal az eltéréssel, hogy a polimerizációhoz nem adagolunk be izooktánt. A művelethez alkalmazott anyagokat és ezek mennyiségeit az 1. táblázat mutatja be. A kopolimer gyöngyök divinil-benzol tartalma 5,7% az összmonomer tömegére számítva.

Az előállított hagyományos kationcserélő gél-gél-gyantát az 1. példában leírtak szerint vizsgáljuk. Az eredményeket a 2. táblázat tünteti fel.

B) összehasonlító példa

Megismételjük az 1. példában leírt műveletet, azzal az eltéréssel, hogy a polimerizációs elegyhez olyan tömegű izooktánt adunk, amely makropórusos kopolimer képződését biztosítja. Az alkalmazott monomerek, izooktán, iniciátorok, nátrium-dikromát-oldat, CMMC-oldat, valamint víz mennyiségét az 1. táblázatban tüntetjük fel. A polimerizációt és a kapott gyöngy kopolimerek szulfonálását az 1. példában leírtak szerint végezzük, azzal az eltéréssel, hogy a kopolimer gyöngyöket nem szuszpendáljuk metilén-kloriddal. A kapott gyöngy kopolimer divinil-benzol tartalma 5,7% az összmonomer tömegére számítva.

Az így kapott szulfonált, makropórusos, kationcserélő gyantákat az 1. példában leírtak szerint vizsgáljuk. Az 1-7. példák, valamint az A) összehasonlító példa szerint kapott

gyantákra vonatkozó eredményeket a 2. táblázat foglalja össze.

8. példa

Az 1. példa szerinti műveletet megismételjük azzal az eltéréssel, hogy az előállított gyöngy kopolimer divinil-benzol tartalma 7% az összmonomer tömegére számítva. A polimerizációs edénybe 568,3 g sztírolt, 81,7 g kereskedelemben beszerezhető 55,7% divinil-benzol-oldatot, 130 g izooktánt (20%-os közömbös oldószer tartalom), 0,47 g terc-butil-peroktoát-oldatot és 0,31 g terc-butil-perbenzoátot tartalmazó elegyet adagolunk. A monomer fázist összefüggő vizes fázisba szuszpendáljuk, a vizes fázis 1,3 g nátrium-dikromát-oldatot, 234 g vizes CMMC-oldatot, valamint 546 g vizet tartalmaz. A polimerizációt és szulfonálást az 1. példában leírtak szerint végezzük. A művelet többi része megegyezik az 1. példában megadottakkal. Az előállított gyanta DWC értéke 5,2 meq/g, a kalcium gyanta WRC értéke 48,5%; a fruktózra vonatkozó SF érték 0,52.

C) összehasonlító példa

A 8. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy nem alkalmazunk izooktánt. A polimerizációs edénybe töltött monomer összetétele: 437,2 g sztírol, 62,8 g a kereskedelemben beszerezhető 55,7%-os divinil-benzol-oldat, 0,36 g terc-butil-peroktoát-oldat, továbbá 0,24 g terc-butil-perbenzoát. Ezt követően a monomer fázist keverés közben szuszpendáljuk, a szuszpendáláshoz alkalmazott vizes fázis összetétele: 2,5 g nátrium-dikromát-oldat, 450 g vizes CMMC-oldat, továbbá 1050 g víz. A polimerizációt és szulfonálást az 1. példa szerint végezzük. A kopolimer gyöngyök divinil-

-benzol tartalma 7 tömeg% a monomer össztömegére számítva. A gyantára vonatkozó DWC érték 5,3 meq/g, a kalcium gyanta WRC értéke 45,0%; a fruktózra vonatkozó SF értéke 0,39. Az eredményekből kitűnik, hogy a 8. példa szerinti porózus gél gyantát alkalmazva több, mint 30%-os növekedés jelentkezik az SF értékben, továbbá a víz retenciós kapacitás 8%-al javul a C) összehasonlító példa szerinti, egyébként hasonló, hagyományos gél-gyanta adataihoz viszonyítva.

9-12. példák

Az 1. példa szerinti műveletet megismételjük, azzal az eltéréssel, hogy közömbös oldószerként etil-benzolt használunk. A 10-12. példák szerint előállított gyöngy kopolimer vinil-benzol tartalma 7% a monomer össztömegére számítva, a 9. példa szerinti termék divinil-benzol tartalma 5,7%. Az egyes példák szerinti műveletekhez felhasznált anyagok mennyiségét a 3. táblázat mutatja be. A kapott gyanták tulajdonságát és a fruktózra vonatkozó SF értékeket a 4. táblázat szemlélteti.

3. táblázat
A 9-12. példák szerinti gyanta előállításra vonatkozó adatok

Példa- szám	Sztirol (g)	DVB oldat (g)	Etil-ben- zol (g)	t-BPO (1) (g)	t-BPB (2) (g)	Nátrium- dikromát-ol- dat	CMMC- oldat (g)	Víz (g)	Közömbös oldószer szint (3) (%)	DVB tar- talom a kopolimer- -ben (%)
9.	448,8	51,2	100	0,36	0,24	2,5	450	1050	20	5,7
10.	437,2	62,8	50	0,36	0,24	2,5	450	1050	10	7,0
11.	437,2	62,8	100	0,36	0,24	2,5	450	1050	20	7,0
12.	437,2	62,8	200	0,36	0,24	2,5	450	1050	40	7,0

(1) t-BPO megjelölés terc-butil-peroktoátot jelent;

(2) t-BPB megjelölés terc-butil-perbenzoátot jelent;

(3) a közömbös oldószer szint (%) = (oldószer gramm/sztirol + divinil-benzol grammban) x 100.

BIB

4. táblázat

A 9-12. példák szerint előállított gyanták tulajdonságai

Példa- szám	DVB (%)	Oldószer szint (%)	WRC H ⁺ alakban (%)	WRC Ca ⁺⁺ alakban (%)	DWC (meq/g)	S.F.
9.	5,7	20	61,0	*	5,3	0,60
10.	7,0	10	56,2	*	5,3	0,51
11.	7,0	20	57,6	49,0	5,3	0,63
12.	7,0	40	65,0	*	5,3	0,63

* nem lett meghatározva

13. példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy közömbös oldószerként toluolt alkalmazunk. A polimerizációs edénybe betöltött monomer fázis összetétele: 583,7 g sztírol, 66,3 g a kereskedelemben beszerezhető 55,7%-os divinil-benzol-oldat, 195 g toluol, 0,47 g terc-butil-peroktoát-oldat, továbbá 0,31 g terc-butil-perbenzoát. A monomer fázist egy vizes fázisban szuszpendáljuk, a vizes fázis összetétele: 1,4 g nátrium-dikromát-oldat, 253,5 g vizes CMMC-oldat, valamint 591,5 víz. A polimerizációt és szulfonálást az 1. példában leírtak szerint végezzük. Az összes többi művelet változatlanul maradt. A kapott gyanta DWC értéke 5,3 meq/g, a kalcium alak WRC értéke 54,2%, a fruktózra vonatkozó SF érték 0,69.

14-15. példák

Kromatográfiás vizsgálat

A) Gyantaelőállítás

Az 1. példában leírtak szerint járunk el a 14. és 15. példánál. A felhasznált anyagok mennyiségét, valamint a közömbös oldószer tartalmát az 5. táblázat tünteti fel. A művelet során kapott gél kopolimer gyöngyök divinil-benzol tartalma 5,7%-nak mutatkozott.

5. táblázat

A 14-15. példák, valamint a D) és E) összehasonlító példák szerinti gyanta előállítására vonatkozó adatok

Példa- szám	Sztirol (g)	DVB oldat (g)	Izooktán- (g)	t-BPO (1) (g)	t-BPB (2) (g)	Nátrium- dikromát-ol- dat (g)	CMMC- oldat (g)	Víz (g)	Közömbös oldószer szint (3)
14.	1077,6	122,4	240	0,86	0,58	1,9	345	800	20
15.	897,7	102,3	250	0,72	0,48	2,1	375	875	25
D	554,5	59,1	0	0,45	0,24	1,0	185	432	0
E	550,8	62,8	0	0,45	0,24	1,0	185	432	0

(1) t-BPO megjelölés terc-butil-peroktoátot jelent;

(2) t-BPB megjelölés terc-butil-perbenzoátot jelent;

(3) a közömbös oldószer szint (%) = (oldószer gramm/sztirol + divinil-benzol gramm) x 100.

0000

A kopolimer gyöngyök előállítását és szulfonálását az 1. példában leírtak szerint végezzük. Az előállított gyanták fizikai tulajdonságait a 6. táblázat szemlélteti.

6. táblázat

A 14. és 15. példák, valamint a D) és E) összehasonlító példák szerint előállított gyantákra vonatkozó kromatográfiás adatok és fizikai jellemzők

Tulajdonságok	Példaszám			
	14.	15.	D	E
A kapott gyanta átlagos részecskeátmérője (μm)	460	384	424	398
WRC értéke a Ca^{++} alakra számítva (%)	52,6	53,6	50,4	49,0
WRC értéke a H^+ alakra számítva (%)	62,5	64,7	60,4	58,7
DWC (meq/g)	5,2	5,3	5,2	5,2
Fruktóz %-os hozama (%)	40	42	31	34

B) Teljesítmény vizsgálat

A kromatográfiás teljesítmény vizsgálatához minden egyes gyantaféleségből 750 ml térfogatú porózus gél-gyantát 25 mm x 1280 mm méretű, köpennyel ellátott kromatográfiás üvegoszlopra viszünk, ahol az oszlophoz egy expanziós oszlop csatlakozik. A gél-gyantát gázmentesített, ionmentesített

vízzel öblítjük át 30 percen keresztül, majd ezt követően vi-
zes kalcium-klorid-oldattal (7 g CaCl_2 /100 ml oldat) 1 óra
hosszat mossuk át az oldatot. Ezt követően a gél-gyantát a
kalcium-klorid-oldattal legalább 6 óra hosszat állni hagyjuk
az egyensúly beállítása céljából. A gél-gyantát ezután lenyom-
kodjuk, így egyenletes töltést alakítunk ki az oszlopban, az
oszlopból kiálló gyanta részeket eltávolítjuk. Az expanziós
oszlopot eltávolítjuk, majd az oszlopot lezárjuk. Az oszlopot
ezután gázmentesített, ionmentesített vízzel átöblítjük, majd
az oszlop hőmérsékletét 60 °C-ra beállítjuk, ebből a célból a
köpenyben meleg vizet áramoltatunk át.

Összesen 78 ml 60 °C hőmérsékletű kereskedelembe be-
szerezhető magas fruktóz tartalmú kukorica szirupot (50% fel-
oldott szilárd anyag tartalommal) viszünk fel az oszlopra
11-13 ml/perc sebességgel. A feloldott szilárd anyag megköze-
lítő összetétele: 42% fruktóz, 55% glükóz és 3% oligo-szacha-
rid. A szirupnak az oszlopra való feltöltése után azonnal el-
kezdjük az eluálást, ehhez 60 °C hőmérsékletű gázmentesített,
ionmentesített vizet használunk, az eluálás sebessége szintén
11-13 ml/perc. Az oszlopról lejöő oldatból félperces időkö-
zökben mintát veszünk, majd ezeket mennyiségi analízisnek vet-
jük alá, megállapítva az egyes komponensek arányát. A művele-
tet mindaddig folytatjuk, amíg az oszlopról lejöő oldatban a
feloldott szilárd anyag tartalom 0,5% alá nem csökken. Megál-
lapítható volt, hogy a glükóz gyorsabban eluálódik, mint a
fruktóz, így az első frakciók magas glükóz-tartalmat mutatnak,
a későbbi frakciókban a fruktóz tartalom dominál. Minden egyes
gyantára vonatkozóan megállapítjuk a 80%-os fruktózzra vonat-

kozó hozam százalékot, ezt az értéket a 6. táblázatban tüntetjük fel.

A hozam százalékos értékét a kísérlet végén állapítjuk meg az egymás után felfogott azon minták alapján, amelyekben összesítve a fruktóz tartalom 80%-ot tett ki, vagyis a mintákban lévő fruktóznak a mintákban lévő összes szénhidráthoz viszonyított aránya 80% volt. A százalékos hozamot megkapjuk, ha ezen mintákban lévő fruktóz összmenyiségét elosztjuk a kísérlet előtti összes fruktóz mennyiséggel, és az így kapott hányadost 100-al szorozzuk. A százalékos hozam szemlélteti a különféle gyanták alkalmazásával elérhető szétválasztási hatékonyságot.

D)-E) összehasonlító példák

A 14. és 15. példákban leírtak szerint járunk el, és így két, egyébként hasonló, hagyományos gél-gél-gyantát állítunk elő, amelyet a 14-15. példák szerinti kromatográfiás vizsgálatnak vetünk alá. A kopolimer gyöngyök előállításához alkalmazott anyagok mennyiségét az 5. táblázat mutatja be. A D) összehasonlító példánál előállított gyöngy kopolimer 5,4% divinil-benzolt tartalmazott, a divinil-benzol-tartalom a E) összehasonlító példa szerinti gyanta esetében 5,7% volt. Szulfonálás után a hagyományos gél-gyantákat megvizsgálva megállapítjuk a WRC és DWC értékeket az 1. példában leírtak szerint. Az átlagos részecskeméret megállapításához HIAC Criterion PC-320 típusú készüléket (részecskeméret analízátor) alkalmazunk. Az összehasonlításhoz készült gyanták fizikai tulajdonságait a 14-15. példák szerint előállított gyanták tulajdonságait a 6. táblázatban tüntetjük fel.

A 14-15. példákban ismertetett glükóz/fruktóz szétválasztást minden egyes hagyományos gél-gyantával megismételjük. A szétválasztási eredményeket a 6. táblázat foglalja össze. A 14. példa szerinti gyanta kedvezőbb szétválasztást mutatott egy egyébként hasonló, hagyományos gél-gyantához [D) összehasonlító példa] viszonyítva; lényegében hasonló műveleti körülmények között a fruktóz százalékos hozamában 29%-os növekedés mutatkozott. A 15. példa szerinti gyanta a hozamban 23%-os javulást eredményezett egy egyébként hasonló, hagyományos gél-gyantával [E) összehasonlító példa] szemben.

16. példa

A 16. példában olyan kationcserélő gyanták szétválasztási teljesítményét vizsgáljuk, amelyeket több-lépéses művelettel állítottunk elő porózus gél gyöngy kopolimerekből. A polimer gyöngyöket a 4 564 644 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás 1. példája szerint állítottuk elő.

3 literes reaktorba keverés közben 250 g beoltásra szánt kopolimer részecskét, valamint 700 g vizet adunk. A beoltáshoz használt kopolimer részecskékben a keresztkötéses sztírol/divinil-benzol kopolimer tartalom: 0,75 tömeg%, a részecskék átlagos részecskeátmérője: 220 μm . Ezt követően a reaktorba beadagoltuk az első monomer elegyet, amely 70 g sztírolt, 15 g kereskedelemben beszerezhető divinil-benzol-elegyet és 0,40 g 50%-os terc-butil-peroktoát-oldatot, valamint polimerizációs iniciátorként 0,30 g terc-butil-perbenzoátot tartalmazott. A divinil-benzol-elegyet a Dow Chemical Company-től szereztük be, ez 55 tömeg% divinil-benzolt tartalmaz; az elegy többi részét etil-vinil-benzol teszi

ki. Az első monomer elegyben a divinil-benzol-tartalom 10%. A beoltáshoz alkalmazott kopolimer részecskéknek a monomerrel és az iniciátorral való elegyedésére mintegy 30 percet hagyunk.

Ezt követően 280 g vizet, 20 g vizes, 1%-os nátrium-lauril-szulfát-oldatot, 1,50 g A) és B) zselatint, valamint 3,50 g 58%-os vizes nátrium-dikromát-oldatot adtunk a reaktorhoz. A reaktort ezután lezárjuk, nitrogénnel átmoszuk, a reaktor tartalmát 78 °C hőmérsékleten tartjuk mintegy 100 percen keresztül; így a monomerek parciális átalakulása biztosítható.

Ezt követően a reaktorhoz egy második monomer elegyet adagolunk folyamatosan 2,6 g/perc sebességgel, mintegy 364 perc alatt. A második monomer elegy 660 g sztírolt, 80 g divinil-benzol-elegyet, valamint közömbös oldószerként 320 g toluolt tartalmaz. A második monomer elegy divinil-benzol-tartalma 6% a második monomer elegy össztömegére számítva. A közömbös oldószer-tartalom 30%. A reaktorban lévő elegyet 78 °C hőmérsékleten tartjuk a második monomer elegy beadagolása közben, majd ezután még további 8 óra hosszat. A reaktorban lévő elegyet 110 °C hőmérsékletre melegítjük, majd 2 óra hosszat ezen a hőmérsékleten tartjuk, így a polimerizáció teljes mértékben végbemegy. A keletkezett kopolimer gyöngyöket a reaktorból elkülönítjük, majd az 1. példában leírtak szerint szulfonáljuk.

A kapott gyöngy polimert vizsgáljuk, és megállapítjuk a polimer szétválasztási képességét és tulajdonságait; a szétválasztáshoz a 14-15. példában alkalmazott fruktóz/glükóz elegy szerepel. A gyöngy polimer átlagos részecskemérete

490 μm a kalcium-alak esetében; divinil-benzol-tartalom 5% az alkalmazott monomerek össztömegére számítva. A gyanta WRC értéke 56% a kalcium-alaknál, és 68% a hidrogén-alaknál. A száraztömeg kapacitás 5,4 meq/g-nek adódott. A hozam százalék 42% a 80%-os fruktózra számítva.

17. példa

A 16. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy közömbös oldószerként etil-benzolt használunk, és az etil-benzolt a beoltásra szánt polimer gyöngyök előállításánál az első monomer elegyhez adjuk, nem pedig a második monomer elegyhez.

A beoltásra szánt polimer részecskéket úgy állítjuk elő, hogy egy első monomer elegyet szuszpenziós polimerizációnak vetünk alá, az elegy 1113 g sztírolt, 87,3 g divinil-benzol-elegyet és 380 g etil-benzolt tartalmaz. Az így kapott gyöngy polimer 4 tömeg% divinil-benzolt tartalmaz a monomerek össztömegére számítva és részecskemérete 250-500 μm között van. A közömbös oldószer mennyisége 24%.

A polimerizációs reaktorba keverés közben a beoltáshoz 533 g tömegű kopolimer részecskét és 900 g vizet adunk. Ezt követően a reaktorba beadagoljuk az első monomer elegyet, ez 214 g sztírolt, 21,2 g divinil-benzol-elegyet, 0,85 g 50%-os terc-butyl-peroktoát oldatot, valamint polimerizációs iniciátorként 0,44 g terc-butyl-perbenzoátot tartalmaz. Az első monomer elegy divinil-benzol-tartalma 5%. Ezt követően a beoltáshoz használt kopolimer részecskéket mintegy 60 percen keresztül hagyjuk a monomerekkel és az iniciátorral elegyedni.

Ezt követően a reaktorhoz 275 g vizet, 24 g vizes, 1%-

-os nátrium-lauril-szulfát-oldatot, 1,5 g zselatin A)-t és 1,5 g zselatin B)-t, valamint 3,6 g 58%-os vizes nátrium-dikromát-oldatot adunk. Ezután a reaktort lezárjuk, nitrogénnel átáramoltatjuk, majd az elegyet 80 °C hőmérsékleten tartjuk 60 percig. Ezen idő alatt a monomerek parciálisan átalakulnak.

Ezt követően a reaktorba egy második monomer elegyet adunk óvatos betáplálással, 2,62 g/perc sebességgel, mintegy 304 perces időtartam alatt. A második monomer elegyben 842 g sztírol és 48 g divinil-benzol-elegy van. A második monomer elegyben a divinil-benzol-tartalom 3% a második monomer elegy össztömegére számítva. A reakcióelegy hőmérsékletét 80 °C-on tartjuk a második monomer elegy beadagolása alatt, majd ezt követően egy további 8 óra hosszát. A polimerizációs folyamat befejezésére a reakcióelegyet 110 °C hőmérsékleten tartjuk egy további 1,5 óra hosszát. A keletkezett gyöngy kopolimert a reaktorból elkülönítjük, majd az egyes példában leírtak szerint szulfonáljuk.

Ezt követően a kapott szulfonált gyöngy kopolimert vizsgáljuk, ellenőrizve a 14. és 15. példánál alkalmazott fruktóz-glükóz elegy szétválasztásánál mutatott tulajdonságokat. A gyöngyök átlagos részecskeátmérője 480 μm ; a divinil-benzol-tartalom 3,6% az alkalmazott monomerek össztömegére számítva. A gyanta WRC értéke a kalcium-alaknál 48,5%. A százalékos hozam 47% a 80%-os fruktózra számítva.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás cukortartalmú folyadék elegyek kromatográfiás szétválasztására, ahol a folyadék elegy egy első cukor komponenset és legalább egy második komponenset tartalmaz, ahol a második komponensben cukor, szerves sav, aminosav, alkoholok vagy szerves sók vannak jelen, amikor is a szétválasztás során az első cukor komponensben dús első eluátumot, valamint a második komponensre nézve dús, legalább egy második termékáramot kapunk, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy

a) a folyadék elegyet legalább 40%-os víz retenciós kapacitással rendelkező porózus kationcserélő gél-gyantán engedjük át, ahol a gyanta kationcserélő csoportokat tartalmazó üreges gél kopolimer gyöngyökből áll, ahol az üreges gél-kopolimer gyöngy mikropórusos és mezoporózus jellegű, és ahol a gyöngyöket közömbös oldószert jelenlétében monovinilidén monomereknek és keresztkötést képző monomereknek polimerizációjával állítjuk elő, ahol a közömbös oldószert olyan mennyiségben alkalmazzuk, amely a gyanta víz retenciós kapacitását legalább 1%-al megnöveli, az egyébként hasonló, ismert gél-gyanták víz retenciós kapacitásához viszonyítva, amely ismert gyantákat gyöngy kopolimerekből állítanak elő higitószer nélkül,

b) majd a felvitt folyadék elegyet eluáljuk, amikor is az első cukor komponensnek a gyantán való áthaladási sebessége eltérő a második komponensnek a gyantán való áthaladási sebességétől, amikor is egy első termékáramot, majd egy második termékáramot kapunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l

j e l l e m e z v e , hogy a gyantában kationcserélő csoportként szulfonsavcsoportok, vagy ezek sói vannak jelen.

3. Az 1. és 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a közömbös oldószert 5-50%-ban alkalmazzuk az elegy össztömegére számítva.

4. Az 1-2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a közömbös oldószert olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy az a porózus gél kationcserélő gyanta víz retenciós kapacitását 1-15%-al megnövelje, az egyébként hasonló, ismert gél-gyanta víz retenciós kapacitásához viszonyítva.

5. Az 1-4. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy monovinilidén-monomerként sztirolt és keresztkötést létesítő monomerként divinil-benzolt alkalmazunk.

6. Az 1-5. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a keresztkötést létesítő monomert 4-7 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk a monovinilidén és keresztkötést létesítő monomer össztömegére számítva.

7. Az 1-6. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy olyan porózus gél kationcserélő gél-gyantát alkalmazunk, amelynek víz retenciós kapacitása a gyanta hidrogén alakjánál 60-65%, az összes funkciós csoportra számítva.

8. Az 1-7. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy olyan porózus gél kopolimert alkalmazunk, amelyet több-lépéses polimerizációs művelettel állítottunk elő.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a több-lépéses polimerizáció utolsó lépésében monovinilidén-monomert, keresztkötést létesítő monomert, és szabad gyóktól mentes iniciátort elegyítünk polimerizációs körülmények között ^{olyan} szabad gyök tartalmú kopolimer részecskékhez, amelyeket előzőleg egy vagy több polimerizációs lépésben állítottunk elő, a komponenseket hagyjuk alaposan elegyedni, majd polimerizációt végzünk.

10. A 8. és 9. igénypont szerinti eljárás, a z - z a l j e l l e m e z v e , hogy a közömbös oldószert legalább egy olyan polimerizációs lépésben adagoljuk az elegyhez, amelyben legalább 2% keresztkötésű monomer van jelen az e lépésben alkalmazott monomerek összömegére számítva.

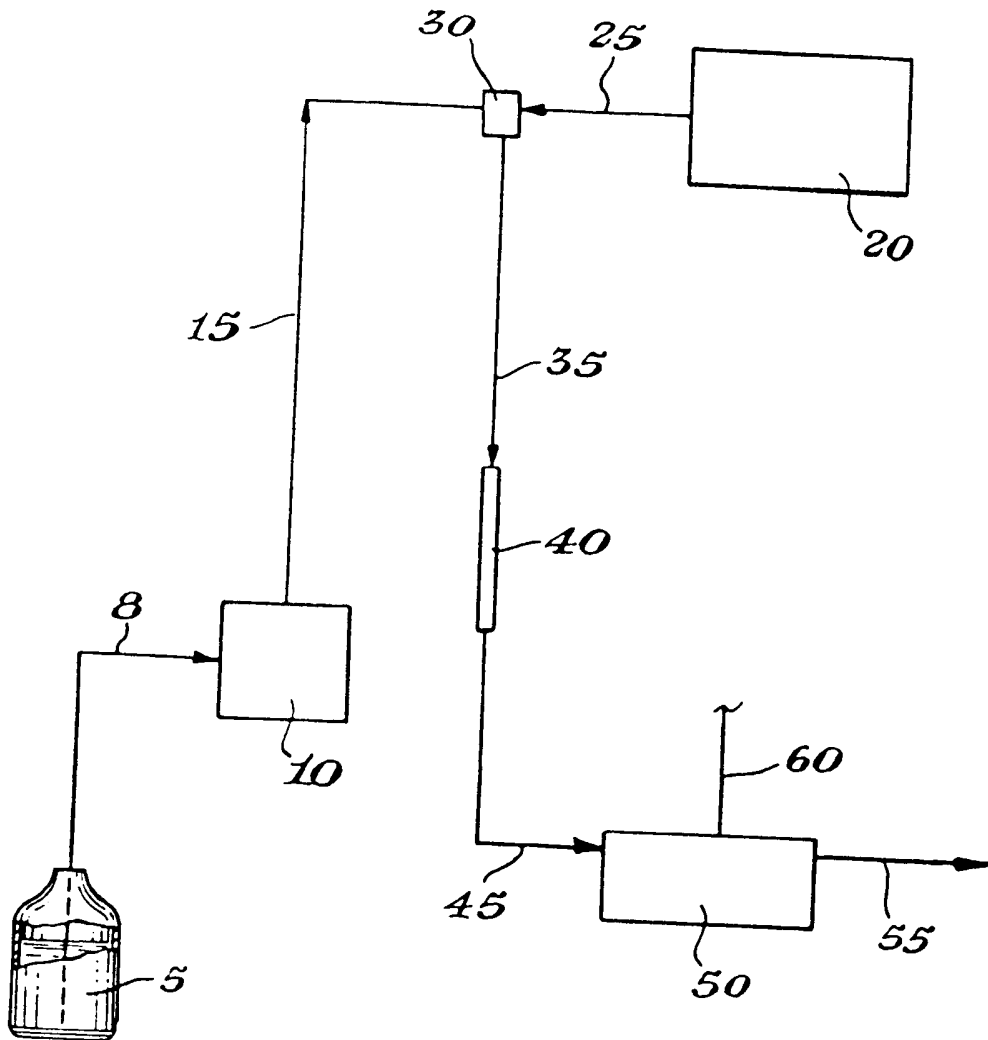
11. Az 1-10. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy olyan folyadék elegyet választunk szét, melyben első cukor komponensként fruktóz és második komponensként glükóz van jelen.

12. Az 1-11. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az első cukor komponenst legalább 20%~~kal~~ nagyobb százalékos hozammal különítjük el, mint amennyit hasonló, hagyományos gél-gyantak esetében azonos körülmények között elérünk.

— Klap rajz —
Heti.

A meghatalmazott:

Szabad Alapítvány Kft.
S. [Signature]



1. ábra