



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **312666**

(13) B1

(51) Int Cl<sup>7</sup> C 07 C 313/04, C 08 F 2/22, C 09 C 1/42,  
C 09 D 9/00, D 06 L 3/10, D 21 C 9/10

## Patentstyret

|                   |            |                                      |                            |
|-------------------|------------|--------------------------------------|----------------------------|
| (21) Søknadsnr    | 19992617   | (86) Int. inng. dag og søknadsnummer | 1998.07.01, PCT/EP98/04055 |
| (22) Inng. dag    | 1999.06.01 | (85) Videreføringsdag                | 1999.06.01                 |
| (24) Løpedag      | 1998.07.01 | (30) Prioritet                       | 1997.10.02, DE, 19743759   |
| (41) Alm. tilgj.  | 1999.06.01 |                                      |                            |
| (45) Meddelt dato | 2002.06.17 |                                      |                            |

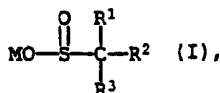
|                  |                                                                |
|------------------|----------------------------------------------------------------|
| (71) Patenthaver | L. Brüggemann KG, Salzstrasse 123-131, D-74076 Heilbronn, DE   |
| (72) Oppfinner   | Josef Berghofer, Heilbronn, DE<br>Harry Rothmann, Daisbach, DE |
| (74) Fullmektig  | Tandbergs Patentkontor AS, 0306 Oslo                           |

(54) **Benevnelse** Sulfinsyreforbindelser, blanding og sammensetning med disse, og anvendelse derav

(56) **Anførte publikasjoner** DE 1240035, DE A 19510278  
TETRAHEDRON VOL 49 NO. 12, PP. 2469-2476, 1993  
DE 841912  
TETRAHEDRON LETTERS NO. 29, PP. 2531-2534, 1970

(57) **Sammendrag**

Den foreliggende oppfinnelse  
vedrører sulfinsyreforbindelser i  
henhold til formelen (I)



hvor substituentene er som definert i  
beskrivelsen.

De nye sulfinsyreforbindelser kan  
benyttes som reduksjonsmidler som ikke  
gir avspaltning av formaldehyd.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører sulfinsyre-forbindelser, blandinger og sammensetninger med disse, og deres anvendelse innen ulike områder.

Som kjent er sulfinsyre,  $\text{H}_2\text{SO}_2$ , ett av de sterkest kjente reduksjonsmidler. Fri sulfinsyre er ustabil. Følgelig er den bare tilgjengelig kommersielt i form av sine stabile og tilsvarende håndterbare derivater.

De følgende sulfinsyrederivater har til dato oppnådd økonomisk betydning:

- 10 1.Natriumditionitt (fiberbleking ved papirfremstilling, farging i fargekjel og tekstilbleking, mineralbleking, tungmetallreduksjon i industrielt spillvann)
- 2.Natriumformaldehydsulfoksyldihydrat (tekstiletsetrykk, 15 tekstilbleking, redokskokatalysator ved emulsjonspolymerisering, tungmetallreduksjon, farmasøytikum)
- 3.Formamidinsulfinsyre (fiberbleking ved papirfremstilling, tekstilbleking)
- 20 4.Sinkformaldehydsulfoksyldat (tekstiltrykking og tekstilbleking).

Alle de ovennevnte sulfinsyrederivater benyttes i form av vandige løsninger eller dispersjoner. I vandige media er natriumditionitt og alkalimetallformamidinsulfinat - den 25 frie formamidinsulfinsyre er nærmest uløselig i vann og i syreformen har den bare en meget svak reduksjonsvirkning - stabile kun i kort tid. Følgelig har de selv ved romtemperatur en utmerket reduksjonskapasitet og utmerket blekevirkning på fibre. Vandige fremstillinger av natriumformaldehydsulfoksyldat og av sinkformaldehydsulfoksyldat er stabile ved romtemperatur 30 i flere måneder. Følgelig frembyr begge formaldehydsulfoksylder kun deres reelle reduksjonsvirkning ved temperaturer høyere enn  $90^\circ\text{C}$ . I sterkt alkaliske eller sure media eller i nærvær av hensiktsmessige sterke oksidasjonsmidler, har begge 35 formaldehydsulfoksylder selvfølgelig også en reduserende virkning ved temperaturer lavere enn  $90^\circ\text{C}$ . Denne særlige egenskap hos formaldehydsulfoksylder, nemlig å inneha en meget uniform og lett kontrollerbar reduksjonsvirkning ved

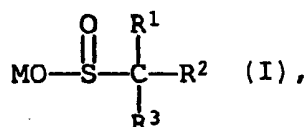
temperaturer mellom 5 °C og 90 °C, gjøres bruk av ved fri-radikal-initiert emulsjonspolymerisering. Derved benyttes formaldehydsulfoksylder i forskjellige emulsjonspolymeriseringssystemer. I tilfellet kald fremstilling av SBR (styren-butadiengummi), initieres polymeriseringen ved bruk av organiske peroksider. Ved den lave polymeriseringstemperatur på ca. 5 °C dekomponerer imidlertid ikke de organiske peroksider til de nødvendige frie radikaler. Peroksidkløyvingen må initieres ved katalytiske mengder av jern(II)-salter. Jernet i oksidasjonstrinn to omdannes til oksidasjonstrinn tre, hvorved det ikke lenger er egnet for peroksidkløyving. Ved hjelp av formaldehydsulfoksylder reduseres jern(III)-ionene igjen til jern(II)-ioner - hvorved peroksidkløyvingen og den frie radikal-initiering fortsetter. I andre emulsjonspolymeriseringssystemer benyttes peroksidforbindelser, slik som hydrogenperoksid eller peroksiddisulfat, som frie radikaldannere. For å øke raten av dannelse av frie radikaler, benyttes reduksjonsmidler igjen. Eksempler som kan nevnes er formaldehydsulfoksylder, bisulfitter, askorbinsyre, isoaskorbinsyre og natriumerytrobat. Formaldehydsulfoksylder, især natriumformaldehydsulfoksylder, har vist seg å være særlig effektive og verdifulle som reduksjonsmidler. Under reduksjonsprosessen blir det imidlertid avspaltet formaldehyd fra formaldehydsulfoksylder. Plast eller polymerdispersjoner som ikke må inneholde formaldehyd polymeriseres enten ved bruk av bisulfitter, askorbinsyre, isoaskorbinsyre eller natriumerytrobat. Ettersom de formaldehydfrie reduksjonsmidler er svakere reduksjonsmidler, må ulempene med mindre fullstendig polymerisering sammenlignet med formaldehydsulfoksylder aksepteres. Videre leder bruken av askorbinsyre, isoaskorbinsyre og av natriumerytrobat til en uønsket gulning av polymeren.

Formålet med den foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe nye sulfinsyrederivater med kjemiske egenskaper som er mest mulig tilsvarende dem for formaldehydsulfoksylder, men som ikke gir avspaltning av formaldehyd under eller etter anvendelsen.

Det er overraskende nå blitt funnet at dette formålet oppnås med sulfinsyrederivatene av typen som er beskrevet

nærmere nedenfor.

Med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes derfor sulfinsyreforbindelser med formelen (I):



hvor

Mer et hydrogenatom, et ammoniumion, et énverdig metallion eller en ekvivalent av et toverdig metallion fra gruppene Ia, IIa, IIb, IVa eller VIIb i det periodiske system;

R<sup>1</sup>er OH eller NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, hvor R<sup>4</sup> og R<sup>5</sup> uavhengig av hverandre er H eller C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl;

R<sup>2</sup>er H eller en alkyl-, alkenyl-, sykloalkyl- eller arylgruppe, hvor det er mulig for disse grupper å ha 1, 2 eller 3 substituenten som er valgt uavhengig av hverandre blant C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, OH, O-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, halogen og CF<sub>3</sub>; og

R<sup>3</sup>er COOM, SO<sub>3</sub>M, COR<sup>4</sup>, CONR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> eller COOR<sup>4</sup>, hvor M, R<sup>4</sup> og R<sup>5</sup> er som definert ovenfor, eller også er H dersom R<sup>2</sup> er aryl, hvilket kan være ikke-substituert eller substituert som definert ovenfor,

og saltene derav.

Til formålet med den foreliggende oppfinnelse har uttrykkene som er opplistet nedenfor følgende betydninger:

Alkyl representerer rettkjedede eller forgrenede alkylgrupper som fortrinnsvis har 1-6, især 1-4, karbonatomer. Eksempler på alkylgrupper er metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, t-butyl, n-heksyl, etc.

Tilsvarende gjelder for alkylgruppene i O-alkyl.

Alkenyl representerer rettkjedede eller forgrenede alkenylgrupper som fortrinnsvis har 3-8 karbonatomer, især 3-6 karbonatomer. En foretrukken alkenylgruppe er allylgruppen.

Sykloalkyl er fortrinnsvis C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-sykloalkyl, hvorav syklopentyl og sykloheksyl er særlig foretrukne.

Aryl (også i aralkyl) er fortrinnsvis fenyl eller naftyl. Dersom arylradikalet er en fenylgruppe og er sub-

stituert, har det fortrinnsvis to substituentter. Disse er fortrinnsvis i 2- og/eller i 4-posisjonen.

Halogen representerer F, Cl, Br og I, fortrinnsvis Cl og Br.

5 M er fortrinnsvis et ammoniumion, alkalimetallion eller en ekvivalent av et jordalkalimetallion eller sinkion. Egnede alkalimetallioner er især natrium- og kaliumioner. Egnede jordalkalimetallioner er især magnesium og kalsiumioner.

10  $R^1$  er fortrinnsvis et hydroksyl eller en aminogruppe.

$R^2$  er fortrinnsvis et hydrogenatom eller en alkyl- eller arylgruppe som kan være substituert som ovenfor, fortrinnsvis med én eller to hydroksyl- og/eller alkoksylsubstituentter.

15  $R^3$  er fortrinnsvis enten COOM eller COOR<sup>4</sup> (M og R<sup>4</sup> er som definert ovenfor) eller det kan være et hydrogenatom dersom  $R^2$  er aryl, som kan være substituert som fremsatt ovenfor.

En utførelsesform dekker forbindelser av formelen (I)

20 hvor

M er et alkalimetallion eller en ekvivalent av et jordalkalimetallion eller sinkion;

$R^1$  er en hydroksyl- eller aminogruppe;  $R^2$  er H eller alkyl; og

25  $R^3$  er COOM eller COOR<sup>4</sup>, hvor M er H, et alkalimetallion eller en ekvivalent av et jordalkalimetallion, og R<sup>4</sup> er C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl.

En ytterligere utførelsesform dekker forbindelser med formelen (I), hvor

30 M er et alkalimetallion eller en ekvivalent av et jordalkalimetallion eller sinkion;

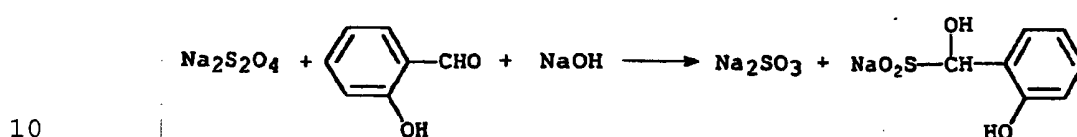
$R^1$  er et hydroksyl eller en aminogruppe;

$R^2$  er et ikke-substituert aryl eller aryl substituert slik det er fremsatt ovenfor, især hydroksyfenyl eller C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoksyfenyl; og  $R^3$  er et hydrogenatom.

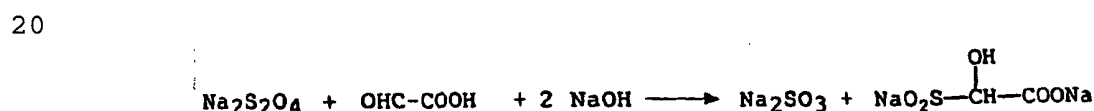
35

De nye sammensetninger fremstilles av ditionittsalter. Det er fordelaktig om det benyttes et salt med et kation som også er ønskelig i sulfinsyreforbindelsen. Ditionitt-

nittsaltene reageres ved å fremstille de forbindelser hvor  $R^2$  er et ikke-substituert eller substituert arylradikal og  $R^3$  er et hydrogenatom, med det korresponderende aromatiske aldehyd. Denne reaksjon kan illustreres ved bruk av natrium-ditionitt og 2-hydroksybenzaldehyd som et eksempel ved følgende reaksjonsligning:



Alle andre forbindelser i henhold til formelen M fremstilles ved å reagere ditionittsalter med den korresponderende 1,2-dikarbonylforbindelse eller en ekvivalent sulfonsyre. 1,2-dikarbonylforbindelsen som benyttes er især glykoxylsyre eller de korresponderende ketoforbindelser og deres estere. Reaksjonen kan illustreres ved bruk av natriumditionitt og glykoxylsyre som et eksempel i henhold til reaksjonsligningen nedenfor:



25 Reaksjonen utføres generelt i et vandig medium i nærvær av en base. Det vandige medium kan også innbefatte vannløselige organiske løsemidler, slik som metanol, etanol, isopropanol, etc. Baser som kan benyttes er især alkalimetallhydroksider og jordalkalimetallhydroksider. Reaksjonen utføres generelt ved omgivelsestemperatur; oppvarming av reaksjonsblandingen er generelt ikke nødvendig fordi reaksjonen er eksoterm. Det ønskede produkt felles generelt ut fra reaksjonsblandingen eller kan presipiteres ut ved tilsats av polare, vannløselige organiske løsemidler, slik som metanol, etanol, isopropanol, 30 aceton, etc. Det resulterende produkt er i form av saltet som om ønskelig kan omdannes til den frie sulfinsyre ved syredannelse eller behandling med en sur ionebytter.

Videre blir produktet vanligvis produsert i en

blanding med det korresponderende metallsulfitt. I mange tilfeller kan blandingen også inneholde den korresponderende sulfonsyre og krystallvann. De nye forbindelser kan separeres ut fra de medfølgende bestanddeler på vanlig måte, for eksempel ved rekrySTALLISASJON fra vann eller vandig alkohol.

For praktisk bruk er det ikke nødvendig å separere ut de medfølgende bestanddeler. Det er tvertimot blitt funnet at virkningen av de nye forbindelser faktisk økes med disse medfølgende bestanddeler. Med oppfinnelsen tilveiebringes derved de korresponderende blandinger med de nevnte bestanddeler. For dette formål kan metallsulfittet være til stede i en mengde opp til 40 % og sulfonsyren i en mengde opp til 60 %. Vanninnholdet kan være opp til 30 %.

De nye forbindelser er reduksjonsmidler med reduserende virkning som er sammenlignbar med den for formaldehydsulfoksylat. Imidlertid har de den fordel at det ikke avspaltes formaldehyd før, under eller etter anvendelsen. De nye forbindelser er derved fordelaktige for anvendelse innen områder hvor utvikling av formaldehyd er uønsket. De kan for eksempel benyttes som reduksjonsmidler ved tekstiltrykking, især tekstiletstrykk, ved tekstilbleking eller farging i fargekjel, eller som reduksjonsmidler for bleking av mineraler, slik som kaolin etc. og fibre, for eksempel cellulosefibre. De benyttes imidlertid fortrinnsvis som kokatalysatorer ved emulsjonspolymerisering sammen med peroksidinitiatorer for å muliggjøre polymerisering ved en lavere temperatur. For dette formål kan sulfinsyrene om ønsket også benyttes sammen med oksiderbare metallioner, slik som  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  etc. Disse metallioner blir deretter fordelaktig benyttet som motioner i sulfinsyreforbindelsen, dvs.  $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  etc.

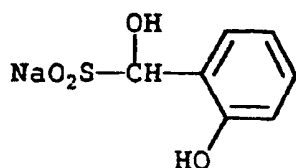
For anvendelse formuleres de nye sammensetninger generelt sammen med hensiktsmessige tilsatzstoffer og hjelpestoffer. Det er ingen bestemte begrensninger i dette hen-seende, bortsett fra at reduserende forbindelser ikke må benyttes.

Eksemplene nedenfor illustrerer oppfinnelsen uten å begrense den. Renhetsangivelsene gitt i eksemplene refererer til produktet som inneholder krystallvann som er blitt pro-

dusert, dvs. renheten er signifikant høyere når innholdet av krystallvann tas i betraktning.

#### Eksempel 1

##### 5 2-hydroksyfenylhydroksymetylsulfinsyre, natriumsalt



10

50 ml 2-hydroksybenzaldehyd og 45 g natriumhydroksylløsning med 50 % styrke ble tilført til en vandig løsning av 90 g kommersielt tilgjengelig natriumhydrosulfitt (natriumditionitt). Etter fullføring av den eksoterme reaksjon ble det resulterende råprodukt separert ut ved bruk av metanol og rekrystallisert fra en metanol/etanol/vannblanding. 2-hydroksyfenyl-hydroksymetylsulfinsyren, natriumsalt, ble produsert med en renhet på 75,8 %. Sulfinsyreinnholdet ble bestemt ved bruk av jodometri. Dataene ved IR-spektroskopi (T=transmisjon) ble som følger:

20

3551.97  $\text{cm}^{-1}$  (28.51 %T); 3175.96  $\text{cm}^{-1}$  (19.45 %T); 2915.51  $\text{cm}^{-1}$  (29.95 %T); 2747.10  $\text{cm}^{-1}$  (34.58 %T); 1899.95  $\text{cm}^{-1}$  (61.96 %T); 1682.34  $\text{cm}^{-1}$  (44.77 %T); 1641.40  $\text{cm}^{-1}$  (38.98 %T); 1594.46  $\text{cm}^{-1}$  (32.49 %T); 1505.02  $\text{cm}^{-1}$  (42.21 %T); 1455.65  $\text{cm}^{-1}$  (17.74 %T); 1387.05  $\text{cm}^{-1}$  (27.73 %T); 1330.41  $\text{cm}^{-1}$  (40.37 %T); 1280.09  $\text{cm}^{-1}$  (30.89 %T); 1244.74  $\text{cm}^{-1}$  (23.14 %T); 1200.40  $\text{cm}^{-1}$  (31.90 %T); 1155.73  $\text{cm}^{-1}$  (30.12 %T); 1111.53  $\text{cm}^{-1}$  (29.83 %T); 1098.58  $\text{cm}^{-1}$  (32.10 %T); 1072.68  $\text{cm}^{-1}$  (28.14 %T); 1030.15  $\text{cm}^{-1}$  (16.57 %T); 995.68  $\text{cm}^{-1}$  (16.40 %T); 957.46  $\text{cm}^{-1}$  (16.83 %T); 872.69  $\text{cm}^{-1}$  (43.53 %T); 846.84  $\text{cm}^{-1}$  (42.51 %T); 801.62  $\text{cm}^{-1}$  (40.51 %T); 762.15  $\text{cm}^{-1}$  (28.82 %T); 744.61  $\text{cm}^{-1}$  (21.25 %T); 659.92  $\text{cm}^{-1}$  (26.13 %T); 629.31  $\text{cm}^{-1}$  (30.05 %T); 588.96  $\text{cm}^{-1}$  (26.78 %T); 561.45  $\text{cm}^{-1}$  (41.13 %T); 496.95  $\text{cm}^{-1}$  (30.36 %T).

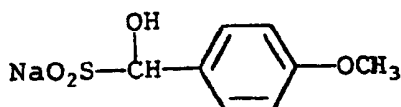
25

30

#### Eksempel 2

##### 4-metoksyfenylhydroksymetylsulfinsyre, natriumsalt

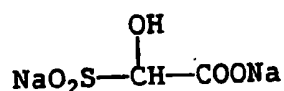
35



63 g 4-metoksybenzaldehyd og 45 g vandig natriumhydroksid-  
 løsning med styrke på 50 % ble tilført til 90 g kommersielt  
 tilgjengelig natriumhydrosulfitt i vandig løsning. Avdampning  
 5 av den resulterende løsning medførte utfelling av råproduktet.  
 Natriumsaltet av sulfinsyren ble oppnådd ved krystallisering  
 fra en metanol/etanol/vann-blanding, med renhet på 68 %.  
 Natriumsaltet til den korresponderende sulfonsyre var til  
 stede som en sekundær bestanddel.

### Eksempel 3

2-hydroksy-2-sulfinateddiksyre, dinatriumsalt



Reaksjonen av 358 g kommersielt tilgjengelig natriumhydrosul-  
 fitt i 800 ml vann med 268 g glykoxylsyre med styrke 50 % og  
 285 g natriumhydroksidløsning med styrke 50 %, ga 2-hydroksy-  
 20 2-sulfinateddiksyren, dinatriumsalt, med et utbytte på 95 %.  
 Det faste råprodukt inneholdt 43 % sulfinsyre (uten hydrat-  
 vann). Krystallisering fra en metanol/etanol/vannblanding ga  
 hydratet av sulfinsyre i fine krystaller. De svovelholdige  
 bestanddeler ble bestemt ved bruk av jodometri. Sulfinsyren  
 25 viste en reaksjon med indantrenpapir ved ca. 75 °C.

IR-spektrumet viste følgende topper:

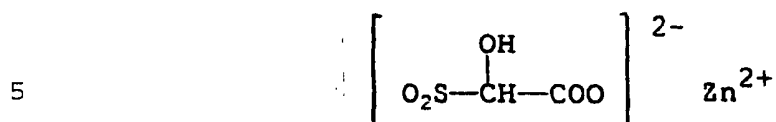
3588.57  $\text{cm}^{-1}$  (6.21 %T); 3485.05  $\text{cm}^{-1}$  (1.37 %T); 3339.44  $\text{cm}^{-1}$  (1.75 %T);  
 2905.13  $\text{cm}^{-1}$  (38.46 %T); 2794.17  $\text{cm}^{-1}$  (42.39 %T); 2189.93  $\text{cm}^{-1}$  (54.06  
 30 %T); 1662.54  $\text{cm}^{-1}$  (7.35 %T); 1613.92  $\text{cm}^{-1}$  (0.67 %T); 1417.54  $\text{cm}^{-1}$  (7.34  
 %T); 1388.03  $\text{cm}^{-1}$  (8.65 %T); 1248.31  $\text{cm}^{-1}$  (3.95 %T); 1185.34  $\text{cm}^{-1}$   
 (30.75 %T); 1153.96  $\text{cm}^{-1}$  (20.95 %T); 1103.16  $\text{cm}^{-1}$  (5.58 %T); 1027.04  
 $\text{cm}^{-1}$  (2.61 %T); 968.33  $\text{cm}^{-1}$  (1.77 %T); 938.07  $\text{cm}^{-1}$  (26.60 %T); 847.72  
 $\text{cm}^{-1}$  (23.10 %T); 717.14  $\text{cm}^{-1}$  (10.46 %T); 645.46  $\text{cm}^{-1}$  (14.88 %T); 541.36  
 $\text{cm}^{-1}$  (9.25 %T); 491.77  $\text{cm}^{-1}$  (11.95 %T); 445.88  $\text{cm}^{-1}$  (19.23 %T)

$^{13}\text{C}$  kjernemagnetisk resonansspektrum (63 MHz):

$\delta$  (ppm): 93,8 (s) ; 177,7 (s)

## Eksempel 4

2-hydroksy-2-sulfinateddiksye, sinksalt



Reaksjonen av 33 g Zn-støv i vandig medium med svoveldioksid, ga sinkditionitt. Dette ble reagert in situ med 136 g glykssyure med 50 % styrke. Etter slutførelse av den eksoterme reaksjon ble det tilført 75 g ZnO. Råproduktet til stede i filtratet ble presipitert ut med bruk av metanol, og omfattet 20 % sulfinsyre og 48 % sulfonsyre (jodometrisk bestemmelse).

## Eksempel 5

2-hydroksy-2-sulfinatpropionsyre, dinatriumsalt



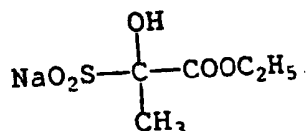
Med utgangspunkt i 89 g kommersielt tilgjengelig natriumhydrosulfitt i vann, ble råproduktet oppnådd ved reaksjon med 40 g pyrodruesyre og ca. 78 g natriumhydroksid-løsning med 50 % styrke. Råproduktet omfattet 40 % sulfinsyre og ble rekrySTALLISERT fra en metanol/etanol/vannblanding. Innholdet ble bestemt jodometrisk. Dinatriumsaltet av den korresponderende sulfonsyre var til stede som en sekundær bestanddel.

IR-spektroskopisignalene ble funnet å være som følger:

3484.66  $\text{cm}^{-1}$  (6.25 %T); 2995.53  $\text{cm}^{-1}$  (26.51 %T); 2758.93  $\text{cm}^{-1}$  (32.54 %T); 1592.63  $\text{cm}^{-1}$  (0.62 %T); 1456.02  $\text{cm}^{-1}$  (16.06 %T); 1436.19  $\text{cm}^{-1}$  (17.02 %T); 1397.00  $\text{cm}^{-1}$  (4.77 %T); 1367.01  $\text{cm}^{-1}$  (7.14 %T); 1190.80  $\text{cm}^{-1}$  (2.49 %T); 1038.50  $\text{cm}^{-1}$  (0.70 %T); 981.07  $\text{cm}^{-1}$  (1.42 %T); 943.83  $\text{cm}^{-1}$  (7.90 %T); 857.07  $\text{cm}^{-1}$  (20.25 %T); 804.64  $\text{cm}^{-1}$  (32.86 %T); 790.68  $\text{cm}^{-1}$  (34.62 %T); 710.08  $\text{cm}^{-1}$  (30.79 %T); 659.00  $\text{cm}^{-1}$  (11.96 %T); 628.53  $\text{cm}^{-1}$  (9.93 %T); 558.19  $\text{cm}^{-1}$  (26.14 %T); 522.56  $\text{cm}^{-1}$  (16.21 %T); 497.03  $\text{cm}^{-1}$  (15.70 %T); 431.34  $\text{cm}^{-1}$  (28.83 %T).

## Eksempel 6

Etyl 2-hydroksy-2-sulfinatpropionat, natriumsalt



Etter at 90 g kommersielt tilgjengelig natriumhydro-sulfitt i vandig løsning hadde reagert med 60 g etylpyruvat og 39 g natriumhydroksidløsning med 50 % styrke, ble etyl 2-hydroksy-2-sulfinat-propionat, natriumsalt, presipitert ut under den eksoterme reaksjon, som hydratet. Det utseparerte og tørkede råprodukt omfattet 79 % sulfinsyre (beregnet uten krystallvann).

Innholdene ble bestemt ved bruk av jodometri. IR-spektroskopisignalene kan oppsummeres som følger:

3501.08  $\text{cm}^{-1}$  (12.01 %T); 3328.38  $\text{cm}^{-1}$  (16.14 %T); 3003.23  $\text{cm}^{-1}$  (51.87 %T); 2986.52  $\text{cm}^{-1}$  (45.03 %T); 2940.61  $\text{cm}^{-1}$  (54.87 %T); 1733.45  $\text{cm}^{-1}$  (7.42 %T); 1663.31  $\text{cm}^{-1}$  (48.05 %T); 1469.00  $\text{cm}^{-1}$  (32.01 %T); 1402.22  $\text{cm}^{-1}$  (42.89 %T); 1367.58  $\text{cm}^{-1}$  (40.81 %T); 1298.47  $\text{cm}^{-1}$  (43.49 %T); 1262.97  $\text{cm}^{-1}$  (26.65 %T); 1190.27  $\text{cm}^{-1}$  (10.52 %T); 1105.86  $\text{cm}^{-1}$  (10.94 %T); 1038.98  $\text{cm}^{-1}$  (6.62 %T); 1012.00  $\text{cm}^{-1}$  (30.53 %T); 985.42  $\text{cm}^{-1}$  (9.37 %T); 948.69  $\text{cm}^{-1}$  (28.55 %T); 860.86  $\text{cm}^{-1}$  (56.24 %T); 801.55  $\text{cm}^{-1}$  (61.53 %T); 685.30  $\text{cm}^{-1}$  (51.65 %T); 658.49  $\text{cm}^{-1}$  (51.18 %T); 590.17  $\text{cm}^{-1}$  (34.18 %T); 523.55  $\text{cm}^{-1}$  (34.88 %T); 471.89  $\text{cm}^{-1}$  (41.25 %T); 425.61  $\text{cm}^{-1}$  (59.75 %T).

## Eksempel 7

For tekstiletsetrykking på svart tøy, ble en trykkepasta med følgende sammensetning valgt. Basissammensetning av trykkepastaen:

|    |                                               |
|----|-----------------------------------------------|
|    | 434 g vann                                    |
|    | 100 g pottaske                                |
|    | 6 g KL 100 tykner (karboksymetylert stivelse) |
|    | 40 g Lameprint IND8 (guareter + stivelseeter) |
| 10 | 14 g glyserol                                 |
|    | 6 g Printogen (selv-emulgerende mineralolje)  |
|    | <hr/> 600 g basissammensetning                |

Det formaldehydfrie reduksjonsmiddel korresponderende med Eksempel 3, eller natriumformaldehydsulfoksyilat for sammenlignende blanding, ble deretter tilført til denne basissammensetning.

| Blanding 1                                                                         | Sammenligningsblanding               |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 600 g basissammensetning                                                           | 600 g basissammensetning             |
| 213 g 2-hydroksy-2-sulfinateddiksyre, dinatriumsalt tilsvarende Eks. 3 (råprodukt) | 107 g natriumformaldehydsulfoksyilat |

De resulterende blandinger ble deretter påført på svart tøy ved siden av hverandre og tørket i et tørkekammer. Tøyet ble deretter eldet ved 102 °C i 10 minutter, hvorved fargen ble svekket. Tøyet ble grundig renset for å fjerne rester av tykneren og andre kjemikalier, og det ufargede tøy ble fremtredende på stedene hvor det reduserende middel tidligere hadde blitt påført.

Det ble klart at etseprintingen hadde gitt godt resultat. Rensing av tøyet medførte ingen problemer av noen slag. Dinatriumsaltet av 2-hydroksy-2-sulfinateddiksyren kan således benyttes ved tekstiletsetrykking i henhold til kjent

Tabell 1:

| Hvithet<br>R457   | Blanding 1 | Sammenlignings-<br>blanding |
|-------------------|------------|-----------------------------|
| 1. måling         | 69,55      | 71,40                       |
| 2. måling         | 70,24      | 70,73                       |
| 1. gulningsindeks | 9,83       | 8,91                        |
| 2. gulningsindeks | 9,51       | 9,05                        |

## Eksempel 8

## 5 Bleking av kaolin

Utgangskonsentrasjonen av kaolin var 250 g/l.

Slurrien hadde pH på 6,5. Etter at kaolinsuspensjonen hadde blitt homogenisert ved bruk av en omrører i 30 minutter, ble pH justert til 2,5 ved bruk av halvkonsentrert svovelsyre.

10 Dinatriumsaltet av 2-hydroksy-2-sulfinateddiksyren tilsvarende Eksempel 3 og natriumformaldehydsulfoksylat, ble tilført som løsninger med styrke på 10 % og var basert på faststoffinnholdet i kaolinsuspensjonen (se Tabell 2).

15

## Reaksjonsbetingelser:

Temperatur: Romtemperatur

pH: 2,5

20 Reaksjonstid: 2 timer

Tabell 2:

| Kaolintype | Fødemengde                                                                                      | Opprinnelig hvithet [%] | Slutt-hvithet [%] | Fargetone     | Metning       |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------|---------------|---------------|
| A          | [% , absolutt tørt]<br>0,45 av dinatriumsaltet av 2-hydroksy-2-sulfinateddiksyren tilsv. Eks. 3 | R 457<br>73,4           | R 457<br>76,8     | R 457<br>1,51 | R 457<br>0,46 |
| A          | 0,3 av natrium-formaldehyd-sulfoksylat                                                          | 73,4                    | 74,5              | 1,59          | 0,61          |
| B*         | 0,3 av dinatriumsalt av 2-hydroksy-2-sulfinateddiksyre                                          | 79,5                    | 82,5              | 1,02          | 0,34          |
| B          | 0,3 av natrium-formaldehyd-sulfoksylat                                                          | 79,5                    | 79,7              | 1,34          | 0,46          |

\* Natrium pyrofosfat ble tilført som kompleksdanner.

Fremstillingen inneholdende dinatriumsaltet av 2-hydroksy-2-sulfinateddiksyre frembragte gode resultater ved bleking av kaolin. Fremstillingen inneholdende dinatriumsaltet av hydroksyacetylsulfinsyre reagerte 3-4 ganger hurtigere enn natriumformaldehydsulfoksydat. Anvendelsen ved bleking av mineraler, især for kaolin, er mulig i henhold til foreliggende teknologi.

Eksempel 9 (Sammenligningseksempel)

- 10           400 g vann, 286 g vandig løsning med 10 % styrke av Airvol 205 (polyvinylalkohol, 88 % hydrolysert; DP = 500; fremstilt av Air Products and Chemicals, Inc.), 286 g vandig løsning med 10 % styrke av Airvol 107 (polyvinylalkohol, 98 % hydrolysert; DP = 500; fremstilt av Air Products and
- 15           Chemicals, Inc.) og 47 g Igepal CO-887 (ikke-ionisk overflatemiddel, fremstilt av Rhone-Poulenc, Inc.; 70 % styrke vandig løsning av Igepal CO-880 omfattende ca. 30 mol etylenoksid), ble ført inn i en 3,8 liter reaktor under trykk og blandet med 4,8 g av en 1 % sterk vandig jern(II)-sulfatløsning. Reaksjonsblandingen ble justert til en pH på 3,3 ved bruk av 1,75 g 50 % fosforsyreløsning. 1710 g vinylacetatmonomer ble deretter innført. Reaksjonsblandingen ble omrørt ved 900 r/min og oppvarmet til 35 °C. 200 g gassformig etylen ble deretter innført ved trykk opp til 20,4 atm. 5,7 g 10 % vandig løsning av isoaskorbinsyre (pH = 4) med følgende sammensetning:
- 25           270 g vann  
            30 g isoaskorbinsyre og  
            0,8 g 29 % ammoniumhydroksidløsning, ble deretter tilført.
- 30           Polymeriseringen ble initiert ved bruk av totalt 10 g 0,65 % sterk vandig nitrogenperoksidløsning med følgende sammensetning:
- 589 g avionisert vann  
            11,1 g 35 % sterk hydrogenperoksid.
- 35           Etter initiering av polymeriseringen, ble de resterende 295,1 g av ammoniumisoaskorbat/isoaskorbinsyreløsningen tilført i løpet av 4 timer. De resterende 590,1 g av 0,65 % sterk hydrogenperoksidløsning ble tilført for å styre polymeriseringen

slik at reaksjonsblandingen ble oppvarmet fra 35 °C til 55 °C over en tidsperiode på 1 time, og slik at reaksjonsblandingen deretter kunne holdes ved 55 °C i 3 timer. Etter en total polymeriseringstid på 4 timer var innholdet av fritt vinylacetatmonomer ennå 1,5 %.

Reaksjonsblandingen ble avkjølt til 35 °C og overført til en reaktor uten trykk for å avgasse overskuddsetylen. Den frie vinylacetatmonomer som var igjen i emulsjonen ble deretter polymerisert ved tilsats av 20 g av 10 % sterk vandig isoaskorbinsyreløsning og en 3,5 % sterk hydrogenperoksidløsning, og som et resultat tvunget ned til et sluttinnhold under 0,5 % av fri vinylacetatmonomer. pH i polymeremulsjonen ble justert til den ønskede pH (se Tabell 3) ved bruk av en 14 % sterk vandig ammoniumhydroksidløsning. De fysikalske egenskaper av polymeremulsjonen (lateks) er oppsummert i Tabell 3.

#### Eksempel 10 (Sammenligningseksempel)

Emulsjonspolymeriseringen i henhold til Eksempel 9 ble repetert, men istedenfor ammoniumisoaskorbat/isoaskorbinsyre, ble det benyttet en vandig løsning som bestod av 270 g vann og 22,1 g natriumformaldehydsulfoksyilat. Resultatene er oppsummert i Tabell 3.

#### Eksempel 11 (kokatalysator ved emulsjonspolymerisering)

Emulsjonspolymeriseringen i henhold til Eksempel 9 ble gjentatt, men istedenfor ammoniumisoaskorbat/isoaskorbinsyre, ble det benyttet en vandig løsning som besto av 270 g vann og 33 g reduksjonsmiddel i henhold til Eksempel 3 (råprodukt). Resultatene er oppsummert i Tabell 3.

Tabell 3

| Parameter                                  | Eksempel 9<br>(Sammenlgn.) | Eksempel 10<br>(Sammenlgn.) | Eksempel 11<br>(Iflg. oppf.) |
|--------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Fremtoning                                 | noe gul                    | melkehvit                   | melkehvit                    |
| Faststoffinnhold<br>[%]                    | 62,1                       | 63,4                        | 63,2                         |
| pH                                         | 6,5                        | 6,0                         | 6,2                          |
| Viskositet<br>[Pa · s]<br>(60 r/min; 25°C) | 440                        | 380                         | 560                          |
| Tg (polymer)<br>[°C]                       | +5                         | +4                          | +7                           |
| fritt<br>formaldehyd<br>[ppm]              | -                          | 130                         | -                            |

## Eksempel 12

Bleking av tremasse (flis)

## 5 Betingelser for bleking av tremasse:

Papirkonsistens: 5,4 %

Bleketemperatur: 75 °C

Bleketilsats: 0,2/0,4/0,6/0,8/1,0% av blekemiddel, absolutt  
tørt, basert på tørrvekt)

## 10 Bleketid: 30 minutter

For blekingen ble 100 g tremasse i hvert tilfelle  
veid inn i polyetylenposer. For å tilføre blekemiddel ble det  
fremstilt vandige løsninger (1 ml av disse løsninger omfattet  
15 0,2 % av hvert blekemiddel absolutt tørt). Etter innpipet-  
tering av blekeløsningen ble posene umiddelbart stengt, og  
innholdet ble grundig blandet ved å kna de lukkede poser.  
Bleketemperaturen ble regulert ved bruk av en termostat  
(vannbad).

Etter den nødvendige bleketid ble tremasseslurrien overført til målebegeret og pH etter blekingen ble målt. Det ble deretter tilført springvann til volum på 300 ml og blandingen ble homogenisert ved omrøring av tremasseslurrien.

- 5 Forming av ark foregikk med en vanlig arkdanner med sug, med bruk av hele tremasseslurrien. De resulterende ark ble vakuumtørket i arkformeren i 12 minutter.

- Hvitheten R457 av alle arkene som ble dannet ble bestemt ved bruk av en hvithetsmåler (Elrepho 200 fra  
10 Datacolor). Resultatene er oppsummert i Tabell 4.

Tabell 4

| Blekemiddel                                                                                | Mengde bleke-<br>middel<br>[% , absolutt<br>tørr] | Start-pH | Slutt-pH | Hvithet | Hvithetsøkning<br>1) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------|----------|---------|----------------------|
| Natrium-<br>formaldehyd-<br>sulfoksylat                                                    | 0,0                                               | 6,4      | 6,3      | 65,1    | -                    |
|                                                                                            | 0,2                                               | 6,4      | 6,2      | 66,6    | 1,5                  |
|                                                                                            | 0,4                                               | 6,4      | 6,2      | 66,9    | 1,8                  |
|                                                                                            | 0,6                                               | 6,4      | 6,2      | 67,0    | 1,9                  |
|                                                                                            | 0,8                                               | 6,4      | 6,2      | 67,3    | 2,2                  |
|                                                                                            | 1,0                                               | 6,4      | 6,2      | 67,7    | 2,6                  |
| Dinatriumsalt<br>av<br>2-hydroksy-2-<br>sulfinat-<br>eddisyre<br>tilsvarende<br>Eksempel 3 | 0,0                                               | 6,5      | 6,4      | 65,7    | -                    |
|                                                                                            | 0,2                                               | 6,5      | 6,4      | 66,7    | 1,0                  |
|                                                                                            | 0,4                                               | 6,5      | 6,5      | 67,2    | 1,5                  |
|                                                                                            | 0,6                                               | 6,5      | 6,6      | 67,6    | 1,9                  |
|                                                                                            | 0,8                                               | 6,5      | 6,6      | 68,0    | 2,3                  |
|                                                                                            | 1,0                                               | 6,5      | 6,7      | 68,1    | 2,4                  |

1) Sammenlignet med ubehandlet tremasse

## Eksempel 13

Tremassebleking etter blekkfjerning

Betingelser for tremassebleking etter blekkfjerning:

Papirkonsistens: 7,4 %

5 Bleketemperatur: 75 °C

Blekemiddeltilsats: 0,2/0,6/0,8/1,0 % av blekemiddel,  
absolutt tørt

Bleketid: 60 minutter

10 For blekingen ble i hvert tilfelle 70 g tremasse med  
blekket fjernet veid inn i polyetylenposer. Det ble fremstilt  
vandige løsninger for å tilføre blekemidlet (1 ml av disse  
løsninger omfattet 0,2 % av hvert blekemiddel absolutt tørt).  
Etter innpipettering av blekeløsningen, ble posene umiddelbart  
15 stengt, og innholdene ble grundig blandet ved å kna de lukkede  
posene. Bleketemperaturen ble regulert ved bruk av en  
termostat (vannbad).

Etter den nødvendige bleketid ble tremasseslurryen  
overført til målebegeret og pH etter blekingen ble målt.

20 Springvann ble deretter tilført til et volum på 300 ml og  
blandingen ble homogenisert ved omrøring av tremasseslurryen.  
Arkene ble dannet ved bruk av en vanlig arkformer med sug, ved  
bruk av hele tremasseslurryen. De resulterende ark ble  
vakuumtørket i arkdanneren i 15 minutter.

25 Hvitheten R457 av alle arkene som ble dannet ble  
bestemt ved bruk av en hvithetsmåler (Elrepho 2000 fra  
Datacolor). Resultatene er oppsummert i tabell 5.

Tabell 5

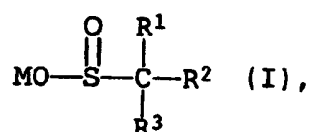
| Blekemiddel                                                                                 | Mengde bleke-<br>middel<br>[% absolutt<br>tørr] | Start-pH | Slutt-pH | Hvitthet | Hvitthetsøkning<br>1) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------|----------|----------|-----------------------|
| Natrium-<br>formaldehyd-<br>sulfoksylat                                                     | 0,0                                             | 7,2      | 7,2      | 64,5     | -                     |
|                                                                                             | 0,2                                             | 7,2      | 7,2      | 65,9     | 1,4                   |
|                                                                                             | 0,4                                             | 7,2      | 7,3      | 66,3     | 1,8                   |
|                                                                                             | 0,6                                             | 7,2      | 7,3      | 66,9     | 2,4                   |
|                                                                                             | 0,8                                             | 7,2      | 7,3      | 66,9     | 2,4                   |
|                                                                                             | 1,0                                             | 7,2      | 7,4      | 67,0     | 2,5                   |
| Dinatriumsalt<br>av<br>2-hydroksey-2-<br>sulfinat-<br>eddisyre<br>tilsvarende<br>Eksempel 3 | 0,0                                             | 6,5      | 7,4      | 64,9     | -                     |
|                                                                                             | 0,2                                             | 7,2      | 7,4      | 66,0     | 0,4                   |
|                                                                                             | 0,4                                             | 7,2      | 7,4      | 66,0     | 1,5                   |
|                                                                                             | 0,6                                             | 7,2      | 7,4      | 66,2     | 1,7                   |
|                                                                                             | 0,8                                             | 7,2      | 7,5      | 66,5     | 2,0                   |
|                                                                                             | 1,0                                             | 7,2      | 7,5      | 66,3     | 1,8                   |

1) Sammenlignet med ubehandlet blekkrenset tremasse

P a t e n t k r a v

1. Sulfinsyreforbindelse,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den har formelen (I)

5



10

hvor

Mer et hydrogenatom, et ammoniumion, et énverdig metallion  
eller en ekvivalent av et toverdig metallion fra  
gruppene Ia, IIa, IIb, IVa eller VIIIB i det  
periodiske system;

15

R<sup>1</sup>er OH eller NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, hvor R<sup>4</sup> og R<sup>5</sup> uavhengig av hverandre er H  
eller C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl;

R<sup>2</sup>er H eller en alkyl-, alkenyl-, sykloalkyl- eller  
arylgruppe, hvor det er mulig for disse grupper å ha  
1, 2 eller 3 substituenten valgt uavhengig av  
hverandre blant C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, OH, O-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,  
halogen og CF<sub>3</sub>; og

20

R<sup>3</sup>er COOM, SO<sub>3</sub>M, COR<sup>4</sup>, CONR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> eller COOR<sup>4</sup>, hvor M, R<sup>4</sup> og R<sup>5</sup> er  
som definert ovenfor, eller også H dersom R<sup>2</sup> er aryl,  
som kan være ikke-substituert eller substituert som  
definert ovenfor,

25

og saltene derav.

2. Sulfinsyreforbindelse ifølge krav 1,

30 k a r a k t e r i s e r t v e d at den er i henhold til  
formelen (I), hvor

Mer et ammonium- eller alkalimetallion eller en ekvivalent av  
et jordalkalimetallion eller sinkion.

35 3. Sulfinsyreforbindelse ifølge krav 1 eller 2,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den er i henhold til  
formelen (I), hvor  
R<sup>1</sup>er OH eller NH<sub>2</sub>.

4. Sulfinsyreforbindelse ifølge krav 1,  
karakteriseret ved at den er i henhold til  
formelen (I), hvor

5  $R^2$  er et hydrogenatom eller en alkyl- eller arylgruppe som kan  
ha én eller to hydroksyl- eller alkoxysubstituentter.

5. Sulfinsyreforbindelse ifølge krav 1,  
karakteriseret ved at den er i henhold til  
10 formelen (I), hvor

$R^3$  er COOM eller COOR<sup>4</sup>, hvor M og R<sup>4</sup> er som definert i krav 1.

6. Sulfinsyreforbindelse ifølge krav 1,  
karakteriseret ved at den er i henhold til  
15 formelen (I), hvor

Mer et alkalimetallion eller en ekvivalent av et  
jordalkalimetallion eller sinkion;

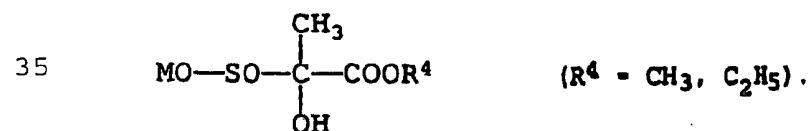
R<sup>1</sup>er OH eller NH<sub>2</sub>;

R<sup>2</sup>er H eller alkyl; og

20 R<sup>3</sup>er COOM eller COOR<sup>4</sup>, idet M er som definert ovenfor og R<sup>4</sup> er  
H eller C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl.

7. Forbindelser,

25 karakteriseret ved at de er i henhold til  
formlene (M = Na, K, Mg, Ca, Zn):



8. Blanding,  
 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter en  
 sulfinsyreforbindelse ifølge ett av kravene 1 til 7 og  
 sulfonsyren korresponderende med sulfinsyreforbindelsen eller  
 5 saltet derav, og med eller uten det korresponderende sulfitt.

9. Blanding ifølge krav 8,  
 k a r a k t e r i s e r t v e d at den har følgende  
 sammensetning:  
 10 Forbindelse i henhold til formel (I) 20-99 vekt%  
 Sulfonsyre korresponderende med  
 forbindelsen ifølge formel (I) 0-60 vekt%  
 $M_2SO_3$  0-40 vekt%

15 10. Blanding ifølge krav 9,  
 k a r a k t e r i s e r t v e d at den har følgende  
 sammensetning:  
 2-hydroksy-2-sulfinateddiksyre,  
 dinatriumsalt: 40-73 vekt%  
 20 2-hydroksy-2-sulfonateddiksyre,  
 dinatriumsalt: 2-7 vekt%  
 Natriumsulfitt 0-33 vekt%  
 Vann: 5-30 vekt%

25 11. Blanding ifølge krav 9,  
 k a r a k t e r i s e r t v e d at den har følgende  
 sammensetning:  
 2-hydroksy-2-sulfinateddiksyre,  
 sinksalt: 20-70 vekt%  
 30 2-hydroksy-2-sulfonateddiksyre,  
 sinksalt: 5-60 vekt%  
 Vann: 5-30 vekt%

12. Blanding ifølge krav 9,  
 35 k a r a k t e r i s e r t v e d at den har følgende  
 sammensetning:  
 2-hydroksy-2-sulfinatpropionsyre,  
 dinatriumsalt: 38-70 vekt%

2-hydroksy-2-sulfonatpropionsyre,  
dinatriumsalt: 5-30 vekt%  
Natriumsulfitt: 0-33 vekt%  
Vann: 5-30 vekt%

5

13. Blanding ifølge krav 9,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den har følgende  
sammensetning:

etyl 2-hydroksy-2-sulfinatpropionat,  
10 natriumsalt: 60-80 vekt%  
etyl 2-hydroksy-2-sulfonatpropionat,  
natriumsalt: 0-5 vekt%  
Natriumsulfitt: 0-5 vekt%  
Vann: 5-20 vekt%

15

14. Sammensetning,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter minst en  
sulfinsyreforbindelse ifølge ett av kravene 1-7 eller minst en  
blanding i henhold til ett av kravene 8-13, sammen med vanlige  
20 tilsatsstoffer og hjelpestoffer.

15. Anvendelse av sulfinsyreforbindelsen ifølge ett av  
kravene 1-7, som reduksjonsmiddel.

25 16. Anvendelse ifølge krav 15, som reduksjonsmiddel-  
komponent ved tekstiltrykking, ved tekstilbleking eller  
farging i fargekjele, eller som reduserende blekemiddel ved  
mineralraffinering eller fiberforedling.

30 17. Anvendelse ifølge krav 15, som kokatalysator ved  
emulsjonspolymerisering eller som redokskatalysatorsystem ved  
plastproduksjon.