



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134340

(51) Int. Cl.² C 08 B 37/04

(21) Patenisøknad nr. 4569/71

(22) Inngitt 10.12.71

(23) Løpedag 10.12.71

(41) Alment tilgjengelig fra 13.06.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 14.06.76

(30) Prioritet begjært 11.12.70, USA, nr. 97383

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av propylenglykolalginat.

(71)(73) Søker/Patenthaver
KELCO COMPANY, (a Corporation of Delaware),
1010 Second Avenue, San Diego,
Calif. 92101, USA.

(72) Oppfinner
DAVID JAMES PETTITT,
San Diego, Calif.,
VINCENT HATTI NOTO, San Diego, Calif.,
USA.

(74) Fullmektig
Cand. mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner
US patent nr. 242619 (260 209,6)
2494911 (260 209,6)

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av propylenglykolestere av alginsyre.

Propylenglykolalginater er kommersielle produkter som anvendes til forskjellige formål. F.eks. kan de anvendes som tilsetningsstoffer til øl for å produsere et mere stabilt, eller varig kremaktig skum. Dessuten anvendes propylenglykolalginater ved fremstilling av dressings som følge av deres enestående kombinasjon av emulgerende og fortykkende egenskaper. Et annet formål for propylenglykolalginater er for stabilisering av iskrem for å produsere iskrem med en naturlig konsistens som bibeholder en glatt struktur og en kremaktig konsistens. Andre formål for propylenglykolalginater er som suspenderingsmidler i fruktdrikker.

Da propylenglykolalginater er kommersielle produkter som anvendes i stor utstrekning, er det ønskelig at fremgangsmåten for fremstilling av disse er så effektiv som mulig for å redusere fremstillingsomkostningene. Tidligere kjente fremgangsmåter for fremstilling av disse produkter har krevet reaksjonstider av størrelsesorden 4 til 22 timer. I henhold til foreliggende oppfinnelse er det blitt utviklet en fremgangsmåte hvor reaksjonstiden reduseres ganske vesentlig og med herav følgende besparelser av fremstillingsomkostningene.

Ved fremgangsmåtens utførelse i praksis anvendes delvis nøytralisert alginsyre som reagerende substans. Denne substans kan fremstilles ved partiell eller delvis nøytralisering av alginsyre ved reaksjon med en base som gir et vann-oppløselig salt med alginsyre. Typiske baser for dette formål er ammoniakk, de lavere aminer eller hvilke som helst av de basiske forbindelser av magnesium eller alkalimetallene. Eksempler på slike baser er f.eks. natriumhydroksyd, natriumbikarbonat, natriumkarbonat, natriumfosfat, ammoniakk, ammoniumkarbonat, ammoniumhydroksyd, magnesiumkarbonat og lignende. Som alginsyrereagerende substans som anvendes ved foreliggende fremgangsmåte, er som nevnt delvis nøytralisert og til en utstrekning slik at ca. 8 til 50 molprosent, og fortrinnsvis 8 til 22 molprosent av karboksylgruppene i alginsyren er nøytralisert.

Nøytraliseringen av alginsyre er beskrevet i den tidligere kjente litteratur. Alginsyre er i alt vesentlig uoppløselig i vann. Ved reaksjon av alginsyre med en base, slik som beskrevet ovenfor, foreligger det derfor en viss tendens til at basen bare reagerer med de ytre overflater av syrepartiklene slik at det inntrer en tilstand som er ugunstig for den påfølgende forestringsreaksjon. For å motvirke denne tendens reduseres vanninnholdet i syren til omtrent 50 vekt% før reaksjonen med det basiske material. Syren som kommer fra alginsyrefremstillingsprosessen har et vanninnhold av størrelsesorden 80 vekt% eller høyere. For å redusere fuktighetsinnholdet i syren, kan den føres gjennom en hammermølle gjennom hvilken det føres en strøm av varm, tørr luft. Andre tørkemetoder kan også anvendes, som bruken av forsiktig opphetning eller ekstraksjon av alginsyren med en alkohol. Når vanninnholdet i syren er blitt redusert er syren, etter at den er opptrevlet, en masse av fine fibre. Disse gir et stort overflateareal for reaksjon.

Efter at alginsyrens vanninnhold er redusert, nøytraliseres den delvis ved reaksjon av 8 til 50 mol%, og fortrinnsvis

8 til 22 mol% av de tilgjengelige karboksylgrupper med en base. Dette kan utføres på forskjellige måter som beskrevet i litteraturen. F.eks. kan syren bringes til å reagere med gassformet ammoniakk ved å innføre ammoniakk i den luft som anvendes for tørkning av alginsyren. Som et annet eksempel skal nevnes at den dunaktige og tørkede alginsyre kan anbringes i en autoklav som på forhånd er blitt spylt med gassformet ammoniakk. Derpå innføres i autoklaven ammoniakk enten som en vandig oppløsning eller som en gass. Massen omrøres derpå fortrinnsvis under trykk ved en temperatur av f.eks. 35°C. Alginsyren kan nøytraliseres delvis ved reaksjon med et alkalimetallkarbonat eller ammoniumkarbonat, ved først å føre syren gjennom en hammermølle flere ganger uten tørkning. En liten mengde av et fuktningsmiddel kan derpå tilsettes etterfulgt av tilsetning av en melkeaktig oppslemning av en fortynnet vandig oppløsning av karbonatreagenset dispergert i en lavtkokende alkohol eller et keton. Etter flere minutters omrøring kan blandingen derpå føres ut av reaksjonskaret og den delvis nøytraliserte syre kan tørkes.

Ved en annen fremgangsmåte kan alginsyren nøytraliseres med et alkalimetallfosfat som f.eks. trinatriumfosfat, ved å tilsette den utørkede syre, som f.eks. inneholder ca. 80 vekt% vann, til en alkohol, som isopropanol. Blandingen kan omrøres i flere minutter etterfulgt av tilsetning av en suspensjon av det findelte eller finmalte fosfatreagens og en ytterligere mengde alkohol. Blandingen omrøres derpå ytterligere i en viss tid, etterfulgt av avtapning av væsken og presning av massen for å drive ut væske. Etter dette kan den delvis nøytraliserte alginsyre tørkes og oppfnugges.

Ved fremstillingen av alginsyre, som generelt er beskrevet i US-patent 1 814 981, utlutes rå tang eller lignende havplanter med et materiale, som f.eks. en oppløsning av natriumkarbonat. Dette resulterer i dannelsen av natriumalginat som utfelles ved reaksjon med en kalsiumforbindelse som kalsiumklorid. Utfelningen er uoppløselig fiberaktig kalsiumalginat som kan omdannes til alginsyre ved reaksjon med en syre som f.eks. saltsyre.

Alginsyren vil når den fremstilles på den ovenfor beskrevne måte, generelt inneholde noe kalsium som delvis har nøytralisert noen av karboksylgruppene i syren. Mengden av kalsium som er tilstede, kan varieres ved å variere mengden av syre som anvendes for å omdanne kalsiumalginatet til alginsyre, dvs. jo større mengden av syre er som anvendes ved omdannelsesreaksjonen, jo mindre er

mengden av kalsium i alginsyren.

Den delvis nøytraliserte alginsyre som anvendes som et reagerende stoff ved foreliggende fremgangsmåte kan være delvis nøytralisert, delvis eller fullstendig med kalsium. Når alginsyre således fremstilles på den ovenfor angitte måte, slik at den inneholder kalsium, kan den anvendes som en reagerende substans ved foreliggende fremgangsmåte forutsatt at 8 mol% eller mer av dens karboksylgrupper er nøytralisert med kalsium. Alginsyre med et kalsiuminnhold av mindre enn 8 mol% kan også nøytraliseres delvis på den foran beskrevne måte for å øke nøytraliseringsgraden innenfor området av 8 til 50 molprosent, fortrinnsvis innenfor området 8 til 22 mol%. Det totale kalsiuminnhold i den delvis nøytraliserte alginsyre bør ikke overskride ca. 35 mol%, da oppløselighetsegenskapene av propylenglykolalginatet påvirkes på en uheldig måte ved kalsiumkonsentrasjoner utover 35 mol%.

Den delvise nøytralisering av alginsyre er ingen ny fremgangsmåte og utgjør ikke noen del av foreliggende fremgangsmåte. De forskjellige fremgangsmåter for delvis nøytralisering er omtalt bare som bakgrunnsinformasjon for å beskrive den delvis nøytraliserte alginsyre som er en reagerende substans ved foreliggende fremgangsmåte.

Efter delvise nøytralisering av alginsyren, slik som beskrevet ovenfor, økes innholdet av faststoffer i den delvis nøytraliserte syre til 65 til 78 vekt%. Væsken som er tilstede i den delvis nøytraliserte syre, er i alt vesentlig vann, dvs. et vanninnhold av størrelsesorden 22 til 35 vekt%, som kan være i blanding i et med vann blandbart oppløsningsmiddel, som f.eks. en lavere alkohol, f.eks. isopropylalkohol. Ved fremgangsmåtens utførelse i praksis har vi funnet at innholdet av faste stoffer i den delvis nøytraliserte alginsyre er av kritisk betydning. Under driftsbetingelsene ved foreliggende fremgangsmåte dannes store mengder av propylenglykol under reaksjonen hvis innholdet av faste stoffer i den delvis nøytraliserte alginsyre er lavere enn 65 vekt%. Videre økes reaksjonstiden ganske betraktelig når innholdet av faste stoffer i den delvis nøytraliserte alginsyre er høyere enn 78 vekt%.

Vanninnholdet i den delvis nøytraliserte alginsyre kan reduseres ved forsiktig tørkning eller ved ekstraksjon med en alkohol eller et keton.

Den delvis nøytraliserte alginsyre med et innhold av faste stoffer av 65 til 78 vekt% innføres i et reaksjonskar og

bringes til å reagere med en gassformet atmosfære av i alt vesentlig (f.eks. minst ca. 90 vekt%) propylenoksyd. Om ønskes kan en inert bæregass som f.eks. nitrogen, karbondioksyd eller luft være tilstede i blanding med propylenoksydet. Reaksjonen med propylenoksyd kan utføres ved hjelp av to arbeidsmåter i henhold til foreliggende fremgangsmåte. Ved den første arbeidsmåte føres en strøm av propylenoksyd gjennom reaksjonskaret ved et trykk av ca. 1 til 1,3 atmosfærer. Etter som propylenoksyddampen føres gjennom det opphetede reaksjonskar omrøres de delvis nøytraliserte alginsyre-fibre og reagerer så at det dannes et propylenglykolalginat. Tilstrømningsmetoden er meget velegnet som en kontinuerlig prosess. F.eks. kan den delvis nøytraliserte alginsyre omrøres og på samme tid bringes den til å bevege seg gjennom et opphetet kammer, som kontinuerlig spyles med en strøm av propylenoksyddamp. Propylenoksyddampstrømmen kan føres ut fra en opphetet beholder av flytende propylenoksyd og føres til reaksjonskammeret mens et overskudd av propylenoksyd som forlater reaksjonskaret, kondenseres og resirkuleres til systemet.

Ved den annen arbeidsmåte anbringes den delvis nøytraliserte alginsyre i et evakuert reaksjonskar. Etter reduksjon av trykket på den delvis nøytraliserte alginsyre til ca. 100 torr eller mindre, f.eks. 30 eller 50 torr, innføres gassformet propylenoksyd ved et trykk av i det minste 1 atmosfære, f.eks. et trykk av 0,8 til 1,5 atmosfærer. Torr er et mål for trykk i gasser og 1 torr svarer til et trykk av 1 mm Hg.

Ved hver av de ovennevnte to arbeidsmåter kan om ønskes anvendes høyere propylenoksydtrykk. Innenfor temperaturområdet ved foreliggende fremgangsmåte kan således propylenoksydtrykket f.eks. være så høyt som damptrykket for propylenoksyd ved reaksjonstemperaturen, f.eks. ved et trykk av $5,9 \text{ kg/cm}^2$ ved en reaksjonstemperatur av 100°C eller et trykk av $2,3 \text{ kg/cm}^2$ ved en reaksjonstemperatur av 70°C .

Reaksjonskaret holdes ved en temperatur av ca. 60 til ca. 100°C . Under reaksjonen omrøres fortrinnsvis den delvis nøytraliserte alginsyre. Etter som reaksjonen skrider frem, avtar surheten av reaksjonsmediet, da forestringen av den delvis nøytraliserte alginsyre med propylenoksyd ødelegger karboksylgruppene som opprinnelig var tilstede i syren. Surheten av reaksjonssystemet er derfor et nøyaktig mål for graden av reaksjonens fullstendighet. Surheten av reaksjonsblandingen kan kontrolleres på en hvilken

som helst passende måte, f.eks. ved at det tas ut prøver fra reaktoren og prøvenes pH bestemmes ved hjelp av et pH-måleapparat.

Propylenglykolalginatets pH i reaktoren anvendes som grunnlag for bestemmelsen av reaksjonens avslutning. Reaksjonen er avsluttet når pH i propylenglykolalginatet er 3,4 til 4,6 ved en konsentrasjon av omtrent 2 vekt% i destillert vann. For å bestemme pH i propylenglykolalginatet på et hvilket som helst tidspunkt under totalreaksjonen kan en prøve uttas fra reaktoren fra en prøvesluseåpning - fortrinnsvis en luftsluseåpning for å opprettholde propylenoksydtrykket i reaktoren mens prøven uttas. Prøven kan derpå umiddelbart blandes med destillert vann i en mengde for å gi en prøvekonsentrasjon av omtrent 2 vekt%. Prøven inneholder propylenglykolalginat og også vann og noe propylenglykol som er dannet ved reaksjonen. Vann og propylenglykolinnholdet kan bestemmes ved å fastslå den mengde av prøve som kreves for å gi en konsentrasjon av 2 vekt%. Umiddelbart etter at prøven er blandet med destillert vann, kan blandingen omrøres på en kraftig måte, f.eks. i en Waring-blandeinnretning, inntil prøven er oppløst. Dette kan kreve ca. 5 minutter, hvorefter oppløsningens pH måles med en pH-måleinnretning.

Den tid som kreves for å bestemme pH av propylenglykolalginatet på den ovenfor angitte måte, representerer en svak unøyaktighet med hensyn til å kontrollere prosessen, da reaksjonen eller prosessen fortsetter i løpet av den tid som kreves for å bestemme pH i propylenglykolalginatet. Da den tid som kreves for å fastslå pH imidlertid er relativt kort, og da reaksjonshastigheten er tilstrekkelig langsom, så er denne unøyaktighet ikke av noen vesentlig betydning.

Reaksjonens avslutning kan utføres ved å evakuere reaktoren for å fjerne propylenoksydet. Derefter fjernes produktet fra reaksjonskaret og tørkes ved forsiktig opphetning. Om ønskes kan produktet vaskes med et selektivt oppløsningsmiddel, som f.eks. en alkohol eller et aceton for å fjerne eventuelt ved reaksjonen dannet propylenglykol.

Den tid som kreves for foreliggende fremgangsmåte under de ovenfor angitte betingelser, varierer opptil 3 timer og er ofte 2 timer eller mindre. Denne korte reaksjonstid representerer en vesentlig forbedring like overfor tidligere kjente fremgangsmåter for fremstilling av propylenglykolalginater hvor det ble anvendt reaksjonstider varierende fra 4 til opptil så meget som 22 timer.

For ytterligere å klargjøre oppfinnelsen skal det i det følgende anføres en del utførelseseksempler, hvor alle deler og prosentangivelser er basert på vekt hvis det ikke er anført noe annet.

EKSEMPEL I

I en harpiksdigel eller beholder utstyrt med en teflonrører, et termometer, et gassinnløp og vannbad for opphetning ble innført 76,4 g av alginsyre med et innhold av faste stoffer av 70%, og nøytralisert til 19 mol% med ammoniumhydroksyd. Propylenoksyd ble innført i en koker forbundet til harpiksbeholderen via et gassinnløp. Alginsyren ble opphetet til 40°C og propylenoksydet ble opphetet til dets kokepunkt. Ved dette tidspunkt ble et vakuum anlagt på harpiksbeholderen og derpå avbrutt hvorefter gassinnløpet ble åpnet til propylenoksyddampen som fylte harpiksbeholderen og igangsatte forestringen av alginsyren med en resulterende eksoterm reaksjon som ble regulert ved hjelp av vannbadet og omrøring. Reaksjonen forløp som følger:

Tid	1,25 timer
Temperatur	60°C
Trykk	1 atmosfære
Forbrukt propylenoksyd	27,8 g
pH nådd (2 vekt% av propylenglykol-alginat i destillert vann)	3,43

Reaksjonen ble avbrutt ved å evakuere harpiksbeholderen etter 1,25 timer og ble påny igangsatt under anvendelse av den forannevnte vakuuminitering og fortsatt i en totaltid av 1,75 timer ved en middels temperatur av 59°C og ved et trykk av 1,1 atmosfærer og under forbruk av 33 g propylenoksyd og man fikk et produkt med en pH av 3,84. Reaksjonen ble derpå avbrutt og påny igangsatt ved vakuuminitering og fortsatt inntil reaksjonen hadde vist følgende resultat:

Tid (totalt)	2,25 timer
Temperatur	61°C middels
Trykk	1,1 atmosfærer
Forbrukt propylenoksyd	37 g
Produktets pH	4,43

Reaksjonen ble avsluttet ved å fjerne propylenoksydet og vann fra reaktoren. Etter som reaksjonen skred frem økte produktets pH og ved en pH av 4,43 oppviste reaksjonsproduktet lite

innhold av utfelninger og ubetydelig uklarhet og hadde følgende analyse:

Ammoniumsalter	19 mol%
Fri syre	3 mol%
Ester	77 mol%

EKSEMPEL II

I et omveltningsglasskar utstyrt med løfteskovler for sammenblanding, et gassinnløpsrør og termometer ble anbragt 272 g alginsyre med et innhold av faste stoffer av 70% (190 g på vannfri basis). Alginsyren var på forhånd nøytralisert til 16 mol% under anvendelse av natriumfosfat. Trykket i reaktoren ble derpå redusert til 30 torr og propylenoksydinnløpet ble åpnet og man lot propylenoksyd trenge inn i reaktoren fra en koker ved en temperatur over dets kokepunkt. Utgangstemperaturen for reaksjonen var 25°C og den økte til en middelstemperatur av 60°C og ved et trykk av 0,9 atmosfære. Reaksjonstiden var 2 1/2 time og propylenoksydforbruket var 171 g. Ved slutten av en tidsperiode av 2 1/2 time ble reaksjonen avsluttet ved vannavsugning til et vanninnhold som ved starten. Produktet hadde en pH av 4,5 og ved analyse viste det seg å inneholde:

2 mol% fri syre
82 mol% ester og
16 mol% salt.

EKSEMPEL III

Under anvendelse av den fremgangsmåte som er angitt i eksempel II ble 272 g alginsyre med et innhold av 66% faste stoffer (230 g på vannfri basis) nøytralisert til 16,6 mol% salt under anvendelse av natriumfosfat og ble bragt til reaksjon med propylenoksyd ved en middelstemperatur av 66°C og ved et trykk av 1,1 atmosfærer propylenoksyd. Reaksjonstiden var 2,6 timer og 140 g propylenoksyd ble forbrukt. Produktet hadde en pH av 4,3, 3 mol% var fri syre, 80,5 mol% var ester og 16,6 mol% salt.

EKSEMPEL IV

Under anvendelse av den fremgangsmåte som er angitt i eksempel II, ble 280 g alginsyre med et innhold av faste stoffer av 66% (184 g på vannfri basis) nøytralisert til 16,7 mol% salt

under anvendelse av natriumfosfat og bragt til å reagere med propylenoksyd ved en middelstemperatur av 72°C og ved et trykk av 1,2 atmosfærer. Reaksjonstiden var 2 timer og det ble forbrukt 146 g propylenoksyd. Reaksjonen ble avsluttet som tidligere beskrevet og produktet hadde en pH av 4,1, det var klart og hadde 3,1 mol% fri syre, 80,2 mol% ester og 16,7 mol% salter.

EKSEMPEL V

270 g alginsyre med et innhold av faste stoffer av 70% (189 g på vannfri basis), ble fornøytralisert til 19,6 mol% under anvendelse av natriumfosfat, og anbragt i en omvelttingsreaktor. Reaksjonen ble igangsatt som anført i de tidligere eksempler og middels-reaksjonstemperaturen var 72°C og reaksjonstrykket var 1,2 atmosfærer. Reaksjonstiden var 2 timer og det ble forbrukt 161 g propylenoksyd. Produktet nådde en pH av 4,25, det var klart og analysen gav som resultat følgende: 3,0 mol% fri syre, 77,4 mol% ester, 17,9 mol% natrium og 1,7 mol% kalsium.

EKSEMPEL VI

I en omvelttingsreaktor ble anbragt 200 g av alginsyre med et innhold av faste stoffer av 70% (140 g på vannfri basis) som var fornøytralisert til 25 mol% under anvendelse av natriumfosfat. Reaksjonen ble igangsatt ved vakuum ved en utgangstemperatur av 35°C og middels-reaksjonstemperaturen var 72°C . Reaksjonstrykket var 1,2 atmosfærer og reaksjonstiden var 2 timer under et forbruk av 123 g propylenoksyd. Reaksjonen ble avsluttet ved å evakuere reaktoren og produktet hadde en pH av 4,35. Ved analyse av produktet viste det seg at det inneholdt: 3,2 mol% fri syre, 71,8 mol% ester, 20,2 mol% natrium og 4,8 mol% kalsium.

EKSEMPEL VII

I en omvelttingsreaktor ble anbragt 240 g alginsyre med et innhold av faste stoffer av 72% (173 g på vannfri basis) som var blitt fornøytralisert til 8,5 mol% under anvendelse av natriumfosfat. Reaksjonen ble igangsatt ved vakuum og utgangstemperaturen var 37°C , mens middelstemperaturen var 72°C . Trykket var 1,2 atmosfærer og reaksjonstiden var 2,7 timer. 160 g propylenoksyd ble forbrukt under reaksjonen og reaksjonen ble avsluttet ved å evakuere reaktoren og produktet hadde en pH av 3,3. Ved analyse av produktet ble funnet: 9,5 mol% fri syre, 82 mol% ester, 6 mol% natrium og 2,5 mol% kalsium.

EKSEMPEL VIII

I en omveltningssreaktor ble anbragt 260 g av alginsyre med et innhold av faste stoffer av 70% (182 g på vannfri basis) som var fornøytralisert til 18,5 mol% under anvendelse av diammoniumfosfat. Etter vakuumigangsettelse var utgangstemperaturen 32°C og middelsreaksjonstemperaturen var 66°C. Reaksjonstrykket var 1,1 atmosfærer og reaksjonstiden var 2 timer hvorunder det ble forbrukt 177 g propylenoksyd. Produktets pH etter avslutningen var 3,95 og produktet var helt klart og hadde følgende analyse: 7,5 mol% fri syre, 73,4 mol% ester, 18,5 mol% ammoniumion og 0,6 mol% kalsium.

EKSEMPEL IX

260 g alginsyre (70% faste stoffer) som er 182 g på vannfri basis ble fornøytralisert til 14,8 molprosent under anvendelse av diammoniumfosfat og anbragt i en omveltningssreaktor. Etter vakuumigangsettelse var utgangstemperaturen 32°C og reaksjonen nådde 68°C. Under anvendelse av et trykk av 1,2 atmosfærer var reaksjonstiden 3 timer og det ble forbrukt 177 g propylenoksyd. Etter avslutningen ved evakuering av reaktoren hadde produktet en pH av 4,5 og analysen var som følger: 2,67 mol% fri syre, 82,5 mol% ester, 13,3 mol% ammoniumion, 1,5 mol% kalsium.

EKSEMPEL X

260 g alginsyre (70% faste stoffer) som er 182 g på vannfri basis ble nøytralisert til 14 mol% salt under anvendelse av natriumfosfat. Denne fornøyetraliserte alginsyre ble anbragt i en omveltningssreaktor og etter vakuumigangsettelse var utgangsreaksjonstemperaturen 40°C og middelsreaksjonstemperaturen var 67°C. Trykket var 1,1 atmosfærer, reaksjonstiden var 2 timer og 157 g propylenoksyd ble forbrukt. Produktet hadde en pH av 4,53 og analysen var som følger: 1,8 mol% fri syre, 85,7 mol% ester, 10 mol% salt og 2,5 mol% kalsiumsalt.

EKSEMPEL XI

240 g av alginsyre med 68% faste stoffer (163 g på vannfri basis) ble anbragt i en omveltningssreaktor. Alginsyren var fornøytralisert til 9 mol% under anvendelse av natriumacetat. Etter vakuumigangsettelsen ble alginsyren reagert med propylenoksyd. Utgangstemperaturen var 34°C og middelsreaksjonstemperaturen var 72°C. Reaksjonstrykket var 1 atmosfære og reaksjonen

skred frem i 2 timer. Reaksjonen ble derpå avsluttet ved evakuering av reaktoren og produktet hadde følgende egenskaper: pH 3,5, 9,7 mol% fri syre, 81,3 mol% ester, 6,9 mol% natrium og 2,1 mol% kalsium.

EKSEMPEL XII

260 g alginsyre (70% faste stoffer) som er 182 g på vannfri basis, ble fornøytralisert til 15,1 mol% salt under anvendelse av natriumfosfat. Materialet ble derpå anbragt i en omveltningsreaktor som var utstyrt med løfteorganer for sammenblandingen, et gassinnløpsrør og et termometer. Temperaturen av reaksjonsblandingen ble målt til 40°C mens omveltningsreaktoren ble omveltet i et vannbad. Propylenoksyd som befant seg i en beholder i nærheten av omveltningsreaktoren, ble opphetet til over kokepunktet til et trykk av 1,3 atmosfærer og gassinnløpsrøret til reaktoren ble derpå åpnet og en stor mengde propylenoksyddamp ble ført gjennom reaksjonskammeret og dampen brer ut luften som tidligere hadde fylt beholderen. Reaksjonen skred derpå hurtig frem og nådde en temperatur av 68°C. Reaksjonstrykket var 1 atmosfære og reaksjonstiden var 2,5 timer. 136 g propylenoksyd ble forbrukt under reaksjonen og reaksjonen ble avsluttet ved å fjerne gassinnløpsrøret og kammeret ble evakuert under anvendelse av et vannutsugningsapparat og trykket ble bragt ned til 30 torr. Produktet ble fjernet og dets pH var 4,2. Det var klart og hadde følgende analyse:

2 mol% fri syre, 81,6 mol% ester, 13,1 mol% natrium og 2,0 mol% kalsium.

EKSEMPEL XIII

I en omveltningsreaktor ble anbragt 400 g av alginsyre med 69% faste stoffer (276 g på vannfri basis) som var blitt fornøytralisert til 10,3 mol% under anvendelse av natriumbikarbonat. Reaksjonen ble utført på samme måte som beskrevet i eksempel XII under anvendelse av en strøm av propylenoksyd. Utgangstemperaturen var 40°C og middelstemperaturen var 72°C. Reaksjonstrykket var 1 atmosfære og reaksjonstiden var 2 timer. 276 g propylenoksyd ble forbrukt og reaksjonen ble avsluttet som angitt i eksempel XII. Produktet hadde en pH av 4,2, det var klart og hadde følgende analyse: 2,7 mol% fri syre, 87 mol% ester, 9,1 mol% natrium og 1,2 mol% kalsium.

EKSEMPEL XIV

300 g alginsyre med 72 % faste stoffer (216 g på vannfri basis) ble fornøytralisert til 17,2 mol% under anvendelse av natriumfosfat. Dette material ble anbragt i en omveltningsreaktor og bragt til reaksjon på den måte som er beskrevet i eksempel XII. Utgangstemperaturen var 45°C, middelstemperaturen var 73°C, det utviklede trykk var 1,0 atmosfære og 220 g propylenoksyd ble forbrukt i løpet av de 2 timer som reaksjonen ble utført. Reaksjonen ble derpå avsluttet og produktet hadde en pH av 4,5 med følgende analyse: 2,1 mol% fri syre, 80,7 mol% ester, 16,2 mol% natrium og 1 mol% kalsium.

EKSEMPEL XV

300 g alginsyre med 69% faste stoffer (270 g på vannfri basis) ble fornøyetralisert til 10,9 mol% salt under anvendelse av natriumbikarbonat. Dette materiale ble anbragt i en omveltningsreaktor med en propylenoksydstrøm slik som beskrevet i eksempel XII. Utgangstemperaturen var 42°C og middelstemperaturen var 73°C. Det utviklede trykk var 1 atmosfære og 214 g propylenoksyd ble forbrukt under reaksjonen som varte i 2 timer. Reaksjonen ble avsluttet ved å evakuere reaktoren og produktet viste seg å ha en pH av 3,8 med følgende analyse: 4,6 mol% fri syre, 84,5 mol% ester, 9,9 mol% natriumsalt, og 1 mol% kalsium.

EKSEMPEL XVI

80 g alginsyre (76% faste stoffer) som er 60,8 g på vannfri basis ble fornøytralisert til 8,5 mol% salt under anvendelse av natriumhydroksyd og ble anbragt i en omveltningsreaktor. Den generelle reaksjonsfremgangsmåte som er beskrevet i eksempel XII ble anvendt, og utgangstemperaturen var 50°C, middelstemperaturen var 96°C og middelstrykket var 1 atmosfære. Reaksjonstiden var 2,5 timer og det ble forbrukt 251 g propylenoksyd. Mesteparten av dette materiale ble ført gjennom reaktorens sekundære innløp og tok faktisk ikke del i reaksjonen. Reaksjonen ble avsluttet på den generelle måte som er angitt i eksempel XII og produktet hadde en pH av 4,4. Produktet var klart og hadde følgende analyse: 4,4 mol% fri syre, 87,1 mol% ester, 6,9 mol% natriumsalt og 1,6 mol% kalsium.

EKSEMPEL XVII

137 g alginsyre med 70% faste stoffer (95,9 g på vannfri

basis) ble anbragt i en omvelttingsreaktor. Alginsyren var for-
nøytralisert til 12,6 mol% under anvendelse av natriumkarbonat.
Reaksjonen ble utført i overensstemmelse med den fremgangsmåte som
er beskrevet i eksempel XII. Utgangstemperaturen var 60°C, middels-
reaksjonstemperaturen var 73°C og trykket som ble nådd var 1 atmos-
fære. Etter en reaksjonstid av 1,7 timer ble reaksjonen avsluttet
ved å evakuere reaktoren. Produktets pH var 3,9. Det var klart og
hadde en analyse som følger: 4,7 mol% fri syre, 83,7 mol% ester,
4,7 mol% natriumsalt og 7,9 mol% kalsiumsalt.

pH-verdiene i propylenglykolalginatproduktene, som er an-
ført i de foregående eksempler, ble alle bestemt ved en konsentra-
sjon av 2 vekt% i destillert vann. Som det fremgår av den foranstå-
ende beskrivelse gir fremgangsmåten stabile propylenglykolalginat-
produkter i løpet av kortere reaksjonstid enn det var mulig å oppnå
ved de tidligere kjente fremgangsmåter.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte for fremstilling av propylenglykolalginat
med pH av 3,4 til 4,6 ved en konsentrasjon av 2 vekt% i
destillert vann,
k a r a k t e r i s e r t v e d at en delvis nøytralisert
alginsyre bringes til å reagere med en gassformig atmosfære av
i alt vesentlig propylenoksyd, nevnte delvis nøytraliserte algin-
syre oppviser et innhold av faste stoffer av 65 til 78 vekt%,
og 8 til 50 mol% av dens karboksylgrupper er nøytralisert med
kalsium, en base som danner et vannoppløselig salt med algin-
syre, eller blandinger herav, og det totale kalsiuminnhold i
nevnte delvis nøytraliserte alginsyre går opp til 35 mol%, og
reaksjonen utføres ved en temperatur av 60 til 100°C i 3 timer
eller mindre ved et propylenoksydtrykk av i det minste 1 atmos-
fære.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at man lar det gassformige
propylenoksyd strømme gjennom en reaktor som inneholder nevnte
delvis nøytraliserte alginsyre ved et trykk av 1 til 1,3 atmos-
færer propylenoksyd.

134340

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte delvis nøytraliserte alginsyre behandles under vakuum før reaksjonen med nevnte propylenoksyd.
4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 - 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonen mellom nevnte delvis nøytraliserte alginsyre og propylenoksydet utføres ved en temperatur av 70°C til 90°C.
5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 - 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonen mellom nevnte delvis nøytraliserte alginsyre og propylenoksydet avsluttes når pH i propylenglykolalginatproduktet er 3,8 til 4,2 ved en konsentrasjon av ca. 2 vedkt% i destillert vann.
6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 - 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonstiden er 2 timer eller mindre.
7. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 - 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at 8 til 22 mol% av karboksylgruppen i nevnte alginatreagens nøytraliseres.