

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

67728

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

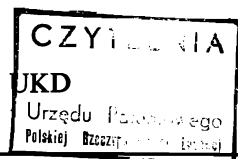
Kl. 12o,11

Zgłoszono: 05.V.1969 (P 133 365)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

MKP C07c 67/00

Opublikowano: 16.VII.1973



Współtwórcy wynalazku: Janina Cygańska, Halina Grynberg, Irena Mazgajska

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

## Sposób otrzymywania emulgatorów stanowiących estry kwasów tłuszczowych i produktów dehydratacji sorbitolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania emulgatorów stanowiących estry kwasów tłuszczowych i produktów dehydratacji sorbitolu o różnych określonych zawartościach sorbitolu, mono- i dwuanhydrosorbitoli. Sorbitol jako alkohol sześciowodorotlenowy wykazuje zdolności tworzenia monoanhydratu zwanego sorbitanem oraz dwuanhydratu zwanego sorbitem o budowie odpowiednio jedno- i dwupięścieniowej. Mieszanka mono- i dwuanhydratów poddawana dalej estryfikacji kwasami tłuszczowymi daje monoestry i dwuestry sorbitu oraz sorbitanu. Mieszanina otrzymywanych produktów ma właściwości emulgujące i stosowana jest w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym.

Ze względu na zróżnicowany skład cząsteczki alkoholowej estru (zmienna ilość grup hydroksylowych i budowy łańcucha) poszczególne produkty wykazują różną polarność a więc i różne powinowactwo do wody. Właściwość tę wykorzystuje się przy otrzymywaniu emulgatorów różniących się rozpuszczalnością i typem tworzonej emulsji.

Emulgator zawierający więcej estrów sorbitolu i sorbitanu, jako związków bardziej polarnych, wykazuje większe zdolności emulgujące w przypadku fazy tłuszczowej o charakterze bardziej hydrofilowym (oleje roślinne), natomiast większa zawartość estru sorbitu w mieszaninie czyni emulgator bardziej przydatnym do podłoża o właściwościach bardziej hydrofobowych, np. oleje mineralne.

Znane z literatury sposoby otrzymywania estrów kwasów tłuszczowych i anhydrosorbitoli polegają na jedno-

2

czesnym procesie dehydratacji sorbitolu i estryfikacji kwasem tłuszczowym wobec katalizatorów kwasowych, jak kwas siarkowy, fosforowy, kwaśny siarczan potasu. W procesie tym otrzymuje się estry sorbitu zawierające estry sorbitolu i sorbitanu o przypadkowych i niepowtarzalnych wzajemnych stosunkach. Niedogodnością tego sposobu jest brak stałości składu produktu co zmniejsza jego wartość użytkową jako emulgatora.

Znany jest również sposób według opisu patentowego nr 56187, który polega na dwuetapowym procesie wytwarzania wyżej wymienionych estrów. Najpierw prowadzi się całkowitą dehydratację sorbitolu wobec kwasu p-toluenosulfonowego w temperaturze 120—140°C, a następnie otrzymany anhydryt estryfikuje się wobec tego katalizatora w tym samym środowisku w temperaturze 140—170°C.

Ilość stosowanego katalizatora wynosi 0,5—3% w stosunku do ilości sorbitolu. Użycie tak wysokiej dawki silnego katalizatora jest konieczne dla zapewnienia całkowitej dehydratacji sorbitolu (powyżej 96% sorbitu).

Sposób ten zapewnia wprawdzie stałość i powtarzalność składu lecz ogranicza się do otrzymywania estrów sorbitu i nie nadaje się do otrzymywania serii estrów o różnym i określonym składzie produktów częściowej dehydratacji sorbitolu. Produkt częściowej dehydratacji jest niestabilny w środowisku kwaśnym i w czasie estryfikacji kwasami tłuszczowymi wobec katalizatora kwaśnego w temperaturze około 160°C ulega dalszej dehydratacji w sposób przypadkowy, co prowadzi do otrzymywania produktów o niepowtarzalnym składzie.

Stwierdzono, że można otrzymać szereg emulgatorów o z góry określonych właściwościach przez wytworzenie stabilnych produktów o zróżnicowanym udziale estrów sorbitolu, sorbitanu i sorbidu. Sposobem według wynalazku proces prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem do 10 mm Hg w dwóch etapach. Sorbitol poddaje się dehydratacji w temperaturze 130–155°C w obecności 0,1–0,5% kwasu p-toluenosulfonowego lub w temperaturze 170–200°C w obecności 1,0–4,0% kwasu fosforowego w czasie 1–4 godzin, następnie wprowadza się wodorotlenek sodowy w nadmiarze, dla zahamowania procesu dehydratacji, przez stechiometryczne zneutralizowanie kwaśnego katalizatora oraz dla zapewnienia środowiska alkalicznego w następnym procesie estryfikacji kwasami tłuszczowymi. Nadmiar wodorotlenku sodowego wynosi 0,1–0,2% wagowych w stosunku do ilości użytych kwasów tłuszczowych.

Uzyskaną alkaliczną mieszaninę mono- i dwuanhydratu sorbitolu estryfikuje się kwasami tłuszczowymi nasyconymi lub nienasyconymi posiadającymi 12–22 atomów węgla w cząsteczce w temperaturze 170–200°C. Środowisko alkaliczne zapobiega dalszej dehydratacji sorbitolu a tym samym zapewnia stałość składu produktów. Wpływ zmiany środowiska mieszaniny reakcyjnej na przebieg procesu dla warunków reakcji określonych w przykładzie II przedstawia zamieszczony wykres 1, na którym linią ciągłą oznaczono przebieg reakcji w środowisku kwaśnym, a linią przerywaną po zobojętnieniu katalizatora kwaśnego ługiem sodowym. Linie 1 i 1' oznaczają procentową zawartość w mieszaninie sorbitolu, linie 2 i 2' zawartość sorbitanu i linie 3 i 3' — zawartość sorbidu.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się produkt stanowiący mieszaninę o dowolnym z góry określonym składzie estrów sorbitolu, sorbitanu i sorbidu, co warunkuje wytworzenie emulgatora o odpowiednich właściwościach emulgujących. Założony skład produktu dla ustalonych warunków temperatury i ilości katalizatora reguluje się czasem reakcji dehydratacji. W poniższej tabelicy przedstawiono zależność składu mieszaniny od czasu reakcji dehydratacji dla warunków — w przypadku kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora według przykładu I i II, a w przypadku kwasu fosforowego — według przykładu III.

| Katalizator             | Dehydratacja |          | Procentowy skład mieszaniny |          |        | Emulgator typu w/o |
|-------------------------|--------------|----------|-----------------------------|----------|--------|--------------------|
|                         | Czas godz.   | Temp. °C | sorbitol                    | sorbitan | sorbid |                    |
| kwas p-toluenosulfonowy | 1,0          | 148 ± 2  | 23,8                        | 24,5     | 51,9   | silnie hydrofilny  |
| kwas p-toluenosulfonowy | 2,0          | 148 ± 2  | 5                           | 38,5     | 56,5   | słabo hydrofilny   |
| kwas fosforowy          | 3,0          | 187 ± 3  | 3                           | 20       | 77     | hydrofobowy        |

Przykład I. 94 g bezwodnego sorbitolu w kolbie trójszyjnej ogrzewa się do temperatury 148±2°C. Następnie dodaje się 0,1 g kwasu p-toluenosulfonowego. Proces prowadzi się pod próżnią 10 mm Hg w stałej temperaturze 148±2°C przez 1 godzinę w atmosferze azotu przy ciągłym mieszanii. Po tym czasie dodaje się 0,09 g wodorotlenku sodowego (0,02 g potrzebne dla

stechiometrycznego zneutralizowania kwaśnego katalizatora i 0,07 g dla uzyskania środowiska alkalicznego procesu estryfikacji), miesza 5 minut i dodaje 74 g stopionego kwasu stearynowego. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 197±3°C przez 4 godziny przy intensywnym mieszanii. Otrzymuje się 100 g stearynianów o składzie: 23,8% estru sorbitolu, 24,3% estru sorbitanu, 51,9% estru sorbidu. Produkt jest emulgatorem typu w/o z dodatkiem innego emulgatora np. mydeł może wytwarzać emulsje o/w.

Przykład II. 94 g bezwodnego sorbitolu w kolbie trójszyjnej ogrzewa się do temperatury 148±2°C. Następnie dodaje się 0,2 g kwasu p-toluenosulfonowego. Proces prowadzi się pod próżnią 10 mm Hg w stałej temperaturze 148±2°C przez 2 godziny w atmosferze azotu przy ciągłym mieszanii.

Po tym czasie dodaje się 0,12 g wodorotlenku sodowego w tym 0,04 g dla neutralizacji środowiska miesza 5 minut i dodaje 70 g ogrzanego kwasu laurynowego. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 180±3°C przez 4 godziny przy intensywnym mieszanii. Otrzymuje się 95 g laurynianów o składzie: 5% estrów sorbitolu, 38,5% estrów sorbitanu i 56,5% estrów sorbidu. Produkt wykazuje dobre właściwości emulgujące fazy tłuszczowej zawierającej oleje roślinne o dużej zawartości kwasów nienasyconych, na przykład olej z oliwek.

Przykład III. 94 g bezwodnego sorbitolu ogrzewa się w kolbie trójszyjnej do temperatury 187±3°C i dodaje 2 g kwasu fosforowego. Proces prowadzi się w tej temperaturze przez 3 godziny pod próżnią 10 mm Hg w atmosferze azotu przy ciągłym mieszanii. Po tym czasie dodaje się 25 g wodorotlenku sodowego (24,5 g dla neutralizacji katalizatora i 0,5 g dla uzyskania alkalicznego środowiska w procesie estryfikacji) miesza 5 minut i dodaje się 74 g ogrzanego do temperatury 80°C kwasu olejowego. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 187±3°C przez 4 godziny przy intensywnym mieszanii. Otrzymuje się 100 g oleinianów o składzie: 2,9% estru sorbitolu, 19,8% estru sorbitanu, 77,3% estru sorbidu. Produkt wykazuje dobre właściwości emulgujące fazy tłuszczowej zawierającej olej mineralny, na przykład parafinowy.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania emulgatorów stanowiących estry kwasów tłuszczowych i produktów dehydratacji sorbitolu przez dehydratację sorbitolu w obecności katalizatorów kwasowych, zwłaszcza kwasu p-toluenosulfonowego w podwyższonej temperaturze pod próżnią

i następnie estyfikacją produktów dehydratacji kwasami tłuszczowymi nasyconymi i nienasyconymi o 12–22 atomów węgla w cząsteczce **znamienny tym**, że proces dehydratacji sorbitolu prowadzi się w obecności 0,1–0,5% wagowych kwasu p-toluenosulfonowego w temperaturze 130–155°C lub w obecności 1,0–4,0% wagowych kwasu fosforowego w temperaturze 170–200°C w czasie 1–4 godzin, po czym wprowadza się wodorotlenek sodowy w nadmiarze w stosunku do ilości

potrzebnej stechiometrycznie do zobojętnienia kwaśnego katalizatora i uzyskaną alkaliczną mieszaninę sorbitolu mono- i dwuanhydrosorbitolu estyfikuje się kwasami tłuszczowymi w temperaturze 170–200°C.

5 2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że estyfikację prowadzi się w obecności wprowadzonego nadmiaru wodorotlenku sodowego w ilości 0,1–0,2% wagowych w stosunku do ilości użytego kwasu tłuszczowego.

