

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**

**OPIS PATENTOWY  
PATENTU TYMCZASOWEGO**

**138 882**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr ———

Int. Cl.<sup>4</sup> C01B 25/445

Zgłoszono: 84 12 03 (P. 250718)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 10 22

Opis patentowy opublikowano: 1987 07 31

Twórcy wynalazku: Mieczysław Najda, Edward Dziemianko

Uprawniony z patentu tymczasowego: Krajowy Związek Spółdzielni Chemicznych „Chemix”,  
Ośrodek Technologii Chemii Gospodarczej,  
Bydgoszcz (Polska)

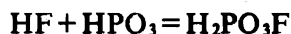
### Sposób otrzymywania monofluorofosforanu dwusodowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania monofluorofosforanu dwusodowego.

Monofluorofosforany, a wśród nich monofluorofosforan dwusodowy znalazł powszechne zastosowanie do wytwarzania profilaktycznych past do mycia zębów, od czasu kiedy stwierdzono hamujący wpływ fluorków na powstawanie i rozwój pruchnicy. Ze względu na wysoką toksyczność, fluorki zastąpiono później kompleksowymi związkami fluoru o mniejszej toksyczności. Spośród tych związków powszechne zastosowanie znalazły niskotoksyczne monofluorofosforany, a zwłaszcza monofluorofosforan dwusodowy.

Monofluorofosforan dwusodowy dotychczas otrzymywano albo metodą pośrednią, na mokro, w niskich temperaturach, poprzez stadium kwasu monofluorofosforowego, albo metodą bezpośrednią, na sucho, w wysokich temperaturach, poprzez stapianie fluorku sodowego z metafosforanem sodowym.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2408784, kwas monofluorofosforowy otrzymywano przez przyłączenie bezwodnego, ciekłego fluorowodoru do bezwodnego kwasu metafosforowego:



Proces prowadzono w zamkniętej aparaturze z platyny, złota lub stali nierdzewnej platerowanej tym metalami. Proporcje molowe fluorowodoru do kwasu metafosforowego utrzymywano w granicach od 1,068:1 do 1:1,054, a temperatura reakcji nie przekraczała temperatury wrzenia fluorowodoru wynoszącej 292 K pod ciśnieniem atmosferycznym. Tym sposobem otrzymywano z wydajnością prawie ilościową kwas monofluorofosforowy zawierający 18,8–19% wagowych fluoru i 31–31,1% fosforu.

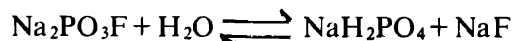
Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2481807, monofluorofosforan dwusodowy otrzymywano przez przyłączenie bezwodnego fluorku sodowego do stopionego bezwodnego metafosforanu sodowego:



Proces prowadzono w zamkniętej butli platynowej przy proporcji molowej substratów 1:1, w czasie 9 minut, w temperaturze 933 K. Tym sposobem otrzymywano monofluorofosforan dwuso-

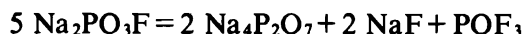
sodowy zawierający powyżej 95,6% wagowych czystego składnika, przy znikomych stratach masy, spowodowanych ulatnianiem się gazów.

Wadą pośrednią metody otrzymywania monofluorofosforanu dwusodowego jest częściowa hydroliza kwasu monofluorofosforowego i jego soli w obecności wody zawartej w roztworach alkaliów sodowych lub powstającej w reakcji neutralizacji kwasu zasadą.



Wadą pośredniej metody otrzymywania monofluorofosforanu dwusodowego jest także konieczność wyodrębniania produktu z roztwów wodnych przez wytrącanie alkoholem i wirowanie lub filtrowanie drobnokrystalicznego osadu. Ponadto wyodrębnianie krystalicznego produktu przez wytrącanie stężonym alkoholem jest związane z kłopotliwą koniecznością regeneracji stężonego alkoholu z rozcieńczonych ługów pokrystalicznych.

Wadą bezpośrednich metod otrzymywania monofluorofosforanu dwusodowego jest uboczna reakcja:



w rezultacie której z mieszaniny reakcyjnej ulatnia się gazowy tlenofluorek fosforu.

Całkowite wyeliminowanie reakcji ubocznych towarzyszących każdej z uprzednio wyszczególnionych metod jest praktycznie nieosiągalne, jednak należy dążyć do ograniczenia poziomu zanieczyszczeń w produkcie gotowym, lub znaleźć nowe zastosowanie dla produktu zawierającego występujące dotychczas zanieczyszczenia.

Ze względu na korozję metali nieszlachetnych w środowiskach zawierających ciekły fluorowódór i kwas monofluorofosforowy w wysokich stężeniach lub stopione sole sodowe tych kwasów w wysokich temperaturach, dotychczas do budowy aparatury reakcyjnej stosowano metale szlachetne, zwłaszcza platynę, złoto lub stal nierdzewną platerowaną tymi metalami.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania monofluorofosforanu dwusodowego nie wymagający użycia drogiej aparatury z metali szlachetnych lub wysokogatunkowej stali platerowanej tym metalami. Otrzymany tym sposobem produkt jest wolny od zanieczyszczeń metalami ciężkimi i przydatny do wytwarzania profilaktycznych past do mycia zębów.

Sposób według wynalazku polega na ogrzewaniu w piecach z regulowaną temperaturą, w naczyniach z żaroodpornych materiałów ceramicznych, sproszkowanej mieszaniny fluorku sodowego z metafosforanami sodowymi, przy czym proces prowadzi się w dwóch kolejnych stadiach: spiekania i stapiania, aż do całkowitego stopienia spieku. Po stopieniu, płynny stop natychmiast wylewa się z tygli do aluminiowych form chłodzonych przeponowo zimną wodą, w których produkt szybko zastyga osiągając kształt formy.

Istotą sposobu według wynalazku jest to, że 100 części wagowych mieszaniny zawierającej 28–30 części fluorku sodowego i 70–72 części metafosforanów sodowych, zwłaszcza sześciometafosforanu sodowego, wstępnie spieka się w naczyniach z żaroodpornych materiałów ceramicznych, zwłaszcza porcelany lub kwarcu, w temperaturze 843–883 K, w czasie 10–30 minut, po czym uzyskany płynny stop natychmiast wylewa się do aluminiowych form chłodzonych przeponowo zimną wodą.

Sposobem według wynalazku można otrzymać monofluorofosforan dwusodowy zawierający 11,5–12,5% wagowych fluorku z wydajnością 97–99% wagowych, przy czym wydajność i procentową zawartość fluorku można zwiększyć przez prowadzenie procesu w aparaturze zamkniętej.

Produkt otrzymywany sposobem według wynalazku jest zanieczyszczony pirofosforanami i śladowymi fluorkami, jednak obecność tych zanieczyszczeń nie stanowi przeszkody dla przydatności produktu do wytwarzania profilaktycznych past do mycia zębów.

Przykład. 100 części wagowych mieszaniny proszkowej zawierającej 30 części wagowych bezwodnego fluorku sodowego i 70 części bezwodnego sześciometafosforanu sodowego umieszczono w tyglu porcelanowym, wstawiono tygiel z mieszaniną substratów do pieca rozgrzanego do temperatury 863 K, a po upływie 20 minut podwyższono temperaturę wnętrza pieca do 913 K i kontynuowano ogrzewanie przez 10 minut aż do całkowitego stopienia spieku. Natychmiast po stopieniu, płynny stop wylano z tygla do aluminiowych form chłodzonych przeponowo zimną wodą. Po zakrzepnięciu i ochłodzeniu opróżniono formy z gotowych bloków monofluorofosforanu dwusodowego, które następnie pokruszono, zmielono i przesiano przez sita.

Otrzymano 98 części monofluorofosforanu dwusodowego zawierającego 12,1% wagowych fluoru. 20 części wagowych produktu poddano próbie rozpuszczania w 100 częściach wody destylowanej otrzymując w temperaturze pokojowej przezroczysty roztwór bez osadu.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania monofluorofosforanu dwusodowego polegający na ogrzewaniu w piecach z regulowaną temperaturą fluorku sodowego z metafosforanami sodowymi, **znamienny** tym, że 100 części wagowych mieszaniny zawierającej 28–30 części fluorku sodowego i 70–72 części metafosforanów sodowych, zwłaszcza sześciometafosforanu sodowego, wstępnie spieka się w naczyniach z żaroodpornych materiałów ceramicznych, zwłaszcza porcelany lub kwarcu, w temperaturze 843–883 K, w czasie 10–30 minut, a następnie stapia się w temperaturze 903–923 K w czasie 5–15 minut, po czym uzyskany płynny stop natychmiast wylewa się do aluminiowych form chłodzonych przeponowo zimną wodą.