



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.06.76 (P. 190053)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1982

Int. Cl.²

C07H 13/06

B01F 17/34

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Jerzy Mazurczak, Jacek Arct, Marek Damiński,
Jacek Jackiewicz, Bolesław Jerzak

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania tensydów zawierających jako składniki czynne estry sacharozowe kwasów tłuszczowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tensydów zawierających jako składniki czynne estry sacharozowe kwasów tłuszczowych. Związki tego rodzaju stosuje się w przemyśle spożywczym, paszowym, kosmetycznym i farmaceutycznym.

Dotychczas stosowane sposoby polegają na przeprowadzeniu transestryfikacji sacharozy, na następnym wyizolowaniu substancji powierzchniowo czynnej i w dalszej kolejności na sporządzeniu z niej takiej formy użytkowej, która jest dostosowana do rodzaju i kierunku wykorzystania przemysłowego.

I tak w opisach patentowych RFN nr 1518251 i 1668294 przedstawione są sposoby prowadzenia reakcji między estrami kwasów tłuszczowych i sacharozą. Reakcję prowadzi się w układzie dwufazowym z udziałem rozpuszczalnika niepolarnego, wprowadzanego przed rozpoczęciem reakcji w ilości 0,2-2,0 części wagowych w stosunku do rozpuszczalnika polarnego. Po zakończeniu reakcji rozpuszczalnik oddziela się i przerabia dalej oddzielnie każdą fazę, lub też poddaje się je destylacji łącznie. Przy tym ostatnim sposobie postępowania, w początkowym etapie może zachodzić destylacja dwuskładnikowa. W miarę wyczerpywania się rozpuszczalnika niepolarnego wzrasta zawartość względna rozpuszczalnika polarnego w pozostałości. W efekcie otrzymuje się produkty zawierające rozpuszczalnik polarny w ilościach takich samych jak w innych znanych sposobach postępowania.

2

Te znane sposoby jednakże są stosunkowo kosztowne i stwarzają duże trudności technologiczne, szczególnie na etapach odzyskiwania i usuwania śladowych ilości rozpuszczalnika, regeneracji sacharozy i końcowego izolowania produktu przed sporządzeniem formy użytkowej.

Istnieje szereg rozwiązań mających na celu ograniczenie tych niedogodności. Stosuje się wstępne oddestylowanie dwumetyloformamidu pod zmniejszonym ciśnieniem do zawartości 10-50% s.m. oraz rozpuszczenie pozostałości w butanolu i przemylanie otrzymanego roztworu solanką. Pozwala to na otrzymanie produktu wolnego od sacharozy i dwumetyloformamidu, jednak jest on silnie zasolony, nawet jeśli użyje się dodatkowo, niepolarny rozpuszczalnik. Powstający ekstrakt solankowy stwarza poważne problemy ściekowe, a odzyskiwanie z niego sacharozy i dwumetyloformamidu jest nieopłacalne.

W celu odzyskania sacharozy były prowadzone próby rozcieńczania pozostałości po wstępnej destylacji niepolarnymi rozpuszczalnikami, takimi jak aceton, octan etylu, toluen. Wytrącająca się w tych warunkach sacharoza jest jednak trudna do odsączenia i zawiera znaczne ilości cennych monoestrów sacharozy.

Podobnie też wydzielanie oparte na ługowaniu i wytrąceniu produktów nie daje żadnych rezultatów z powodu strat spowodowanych współstrącaniem i solubilizacją. Stosuje się także wymywanie

wodą i wysalanie produktu bez użycia rozpuszczalnika organicznego, lecz nie można tego stosować przy użyciu tłuszczów naturalnych jako surowców, ponieważ występują tu trudności z rozbijaniem emulsji, a usunięcie dwumetyloformamidu jest niepełne. Usuwanie resztek dwumetyloformamidu za pomocą dializy oraz na jonitach nie może jednak mieć znaczenia technologicznego.

Podstawową wadą tych rozwiązań jest niepełna lub bardzo skomplikowana i droga regeneracja sacharozy i dwumetyloformamidu. Ponadto poważne trudności technologiczne występują przy końcowym wydzielaniu produktu — odparowywaniu, wprowadzonych w różnych operacjach rozpuszczalników organicznych. Trudności te wynikają z dużej aktywności solwatacyjnej estrów sacharozy, ich wrażliwości na działanie temperatur powyżej 100°C oraz własności fizycznych, gdyż w miarę odparowywania tworzą gęste ciecze o wysokiej lepkości rzędu 100 000 cP, wykazujące silną adhezję do ścian aparatury. Trudności te rosną w miarę wzrostu polarności rozpuszczalnika i całkowite usunięcie dwumetyloformamidu przez destylację jest praktycznie niemożliwe. Dlatego też do końcowego odparowania należy stosować kosztowne urządzenia wyparne pracujące pod zmniejszonym ciśnieniem poniżej 10 torr, a więc w warunkach trudnych do realizacji w dużej skali technologicznej.

Otrzymywane produkty są trudno rozpraszalne w wodzie, sporządzenie z nich dogodnej formy użytkowej lub bezpośrednie stosowanie wymaga użycia kosztownych aparatów homogenizujących, pracujących przy dużych obciążeniach, mechanicznych.

Okazało się, że można wytwarzać tensydy zawierające estry sacharozowe kwasów tłuszczowych, przy użyciu prostych typowych operacji, odzyskując praktycznie całość nieprzereagowanej sacharozy i ponad 95% dwumetyloformamidu, przy czym końcowe usuwanie rozpuszczalnika jest łatwe i nie wymaga kosztownych i skomplikowanych urządzeń, zaś produkt otrzymuje się w formie nadającej się do stosowania bez dodatkowych operacji technologicznych.

Według wynalazku, sposób wytwarzania tensydów zawierających jako składniki czynne estry sacharozowe kwasów tłuszczowych wchodzących w skład naturalnych tłuszczów zwierzęcych, takich jak tłuszcz kurzy, wołowy, wieprzowy, tłuszcz mieszanego utylizacyjny lub naturalnych tłuszczów roślinnych, takich jak olej rzepakowy, sojowy, palmowy itp., polega na zagęszczeniu mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w wyniku przeestryfikowania sacharozą estrów metylowych kwasów tłuszczowych lub naturalnych glicerydów w środowisku dwumetyloformamidu, do zawartości 5-75% tego rodzaju rozpuszczalnika i następnym usunięciu go do zawartości 0,01-5,0% przez zastąpienie w drodze destylacji prowadzonej w temperaturze 60—150°C, niepolarnym rozpuszczalnikiem organicznym. Rozpuszczalnikiem takim, w którym nie rozpuszcza się sacharoza i woda, jest na przykład czterochloroetylen, czterochloroetan, toluen, ortoksylen, paraksylen, metaksylen, anizol, chlo-

robenzen, oktan, nonan, dekan, benzyna o temperaturze wrzenia 60-180°C lub można też używać dowolną kombinację tych rozpuszczalników. Usunięty w ten sposób dwumetyloformamid regeneruje się znaną metodą i zwraca do kolejnej reakcji. Sacharozę usuwa się z mieszaniny po wstępnym zagęszczeniu i po dodaniu rozpuszczalnika niepolarnego, przemysując roztwór wodą lub mieszaniną woda—dwumetyloformamid, zawierającą od 0,5-50% dwumetyloformamidu. Zawartą w tak otrzymanym ekstrakcie sacharozę zwraca się w całości do następnej szarży.

W przypadku, gdy konieczne jest usuwanie śladowych ilości dwumetyloformamidu, roztwór po oddzieleniu sacharozy przemysuje się wodnym roztworem chlorku sodowego. Operacja ta, dzięki niepolarnemu charakterowi rozpuszczalnika i niewielkiej ilości usuwanego dwumetyloformamidu, nie powoduje zasolenia produktu. Niepolarny rozpuszczalnik ograniczony usuwa się po dodaniu do roztworu nierozpuszczalnej w mieszaninie rozdrobionej substancji stałej, użytej w ilości 0,5-10,0 części wagowych. Otrzymane w ten sposób produkty są sypkimi substancjami stałymi zawierającymi poniżej 0,1% dwumetyloformamidu i od 5 do 50% estrów sacharozowych i/lub od 1 do 40% niepełnych glicerydów, w zależności od rodzaju użytego do przeestryfikowania surowca (estry metylowe kwasów tłuszczowych, tłuszcze naturalne), stosunku reagentów i ilości nośnika. Są to produkty łatwo rozpraszalne w wodzie, obniżające napięcie powierzchniowe i międzyfazowe w roztworach wodnych proporcjonalnie do stężenia i rodzaju zawartych w nich substancji powierzchniowo czynnych, w związku z czym można stosować je jako tensydy. Produkty te stosuje się między innymi jako składniki paszowych preparatów mlekozastępczych, emulgatory tłuszczów w produktach spożywczych i wyrobach kosmetycznych, stabilizatory pieczywa i czekolady oraz jako składniki nietoksycznych środków myjących.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w przykładach wykonania, które nie ograniczają zakresu jego stosowania.

Przykład I. W 1600 cm³ dwumetyloformamidu rozpuszcza się 426 g odzyskowego tłuszczu kurzego, 342 g sacharozy i 14 g węglanu potasowego. Całość suszy się azeotropowo benzenem i ogrzewa się w ciągu 8 godzin w temperaturze 95°C. Następnie oddestylowuje się 1200 cm³ dwumetyloformamidu, a pozostałość rozpuszcza się w 2000 cm³ p-ksylenu. Roztwór miesza się z 200 cm³ 20% wodnego roztworu dwumetyloformamidu i oddziela warstwę wodną, z której po odparowaniu otrzymuje się 251 g regenerowanej sacharozy, zawierającej 25,2% dwumetyloformamidu i 12% wody. Warstwę ograniczną poddaje się destylacji w temperaturze 110°C, połączonej z przemysaniem wodą i zwracaniem destylatu. Po 4 godzinach zawartość dwumetyloformamidu w mieszaninie wynosi 1,4%, jednocześnie uzyskuje się 2 dm³ wodnego roztworu, z którego po destylacji odzyskuje się 380 cm³ dwumetyloformamidu. Mieszaninę w kolbie przemysuje się trzykrotnie 125 cm³ wodnego roztworu chlorku sodowego, do warstwy orga-

5

nicznej dodaje się 3 kg glukozy, całość odparowuje na wyparcie i suszy w temperaturze pokojowej. Otrzymuje się 3770 g produktu. Tak otrzymany produkt jest sypkim proszkiem, łatwo rozpuszczalnym w zimnej wodzie, zawierającym 16,7% estrów sacharozowych (w tym 13,1% jednoestrów) z kwasami tłuszczowymi wchodzącymi w skład tłuszczu kurzego, 2,8% niepełnych glicerydów, 0,6% sacharozy, 1,3% mydeł potasowych, poniżej 0,01% dwumetyloformamidu i poniżej 0,1% ksylenu. Preparat ten zastosowany w ilości 0,9%, całkowicie stabilizuje przez 3 godziny emulsję 6% oleju rzepakowego w wodzie, wytworzoną przez mieszanie w ciągu 10 minut w szybkoobrotowym mikserze.

Przykład II. Postępowanie prowadzi się tak, jak w przykładzie I, z tym, że zamiast tłuszczu kurzego stosowano 480 g utwardzonego oleju rzepakowego i zamiast glukozy stosowano 1,5 g sproszkowanego, odtuszczonego mleka. Otrzymano 2040 g sypkiego, łatwo rozpuszczalnego w wodzie proszku zawierającego 18,3% estrów sacharozowych (w tym 10,2% jednoestrów) z kwasami tłuszczowymi wchodzącymi w skład tłuszczu rzepakowego, 4,2% niepełnych glicerydów, 0,8% sacharozy, 1,6% mydeł potasowych, 0,04% dwumetyloformamidu poniżej 0,1% ksylenu. Preparat ten zastosowany w ilości 1,5%, całkowicie stabilizuje przez 24 godziny emulsję 20% utwardzanego oleju rzepakowego w wodzie, wytworzoną przez homogenizację przy 7000 obrotów mieszadła na minutę.

Przykład III. W 1600 cm³ dwumetyloformamidu rozpuszcza się 624 g stearynianu metylu, 342 g sacharozy i 14 g węglanu potasowego. Całość suszy się azeotropowo benzenem i ogrzewa się w ciągu 16 godzin w temperaturze 95°C pod ciśnieniem 60 mm Hg, oddestylowując tworzący się w reakcji metanol. Następnie oddestylowuje się 1300 cm³ dwumetyloformamidu i przemywa pozostałość 300 cm³ n-heksanu. Mieszaninę po przemyciu rozpuszcza się w 1800 cm³ ksylenu. Roztwór miesza się z 180 cm³ wody i oddziela warstwę wodną zawierającą 41 g sacharozy. Warstwę organiczną poddaje się destylacji w temperaturze 100 — 110°C

6

z uzupełnianiem ksylenu. Łącznie oddestylowuje się 5 dm³ ksylenu. Po zakończeniu destylacji, pozostałość przemywa się trzy razy po 100 cm³ 10% wodnym roztworem NaCl. Do warstwy organicznej dodaje się 1120 g cukru ziemniaczanego i całość odparowuje do sucha z silnym mieszaniem. Po wysuszeniu pozostałości w suszarce próżniowej (40°C, 20 mm Hg) otrzymuje się 1660 g sypkiego produktu zawierającego 32,5% mieszaniny stearynianów sacharozy o składzie: jednostearynian 18%, dwustearynian 58%, wyższe estry 24%. Produkt zawiera ponadto 1,3% stearynianu potasowego, 0,04% dwumetyloformamidu i 0,06% ksylenu. Tak sporządzony preparat całkowicie stabilizuje przez 30 dni emulsję 40% wody w oleju wazelinowym, sporządzoną przez ręczne ucieranie w temperaturze 40°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania tensydów zawierających jako składniki czynne estry sacharozowe kwasów tłuszczowych wchodzących w skład tłuszczów naturalnych zwierzęcych lub roślinnych, przez reakcję sacharozy z estrami metylowymi kwasów tłuszczowych lub naturalnymi glicerydami, w środowisku dwumetyloformamidu, **znamienny tym**, że mieszaninę poreakcyjną zagęszcza się wstępnie do 5-75% zawartości dwumetyloformamidu, usuwa pozostały dwumetyloformamid do zawartości 0,01-5% suchej masy, zastępując go niepolarnym rozpuszczalnikiem organicznym, w którym nie rozpuszcza się sacharoza i woda na drodze destylacji prowadzonej w temperaturze 60 — 150°C, a sacharozę w celu jej regeneracji usuwa się przy użyciu wody lub mieszaniny dwumetyloformamid — woda o zawartości dwumetyloformamidu 0,5 — 50%, po wstępnym zagęszczeniu mieszaniny i po dodaniu niepolarnego rozpuszczalnika organicznego, a ewentualnie resztki dwumetyloformamidu wymywa się roztworem wodnym chlorku sodowego po oddzieleniu sacharozy, po czym niepolarny rozpuszczalnik oddestylowuje się, ewentualnie po dodaniu do roztworu nierozpuszczalnej w mieszaninie rozdrobnionej substancji stałej, użytej w ilości 0,5 — 10 części wagowych.