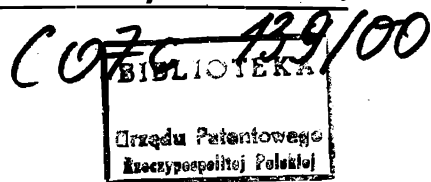


Warszawa, dnia 5 stycznia 1952 r.



# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 34452

Kl 12 o, 24

Tadeusz Kalinowski

(Bydgoszcz, Polska)

### **Sposób wytwarzania preparatów o właściwościach preparatu farmakopealnego Ammonium sulfoibituminicum**

Udzielono z mocą od dnia 29 kwietnia 1948 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania preparatów o właściwościach preparatów ichtiolowych. Preparaty ichtiolowe są określane w farmakopeach nazwami Ammonium sulfoibituminicum lub Ammonium sulfoibituminosum (Farmakopea Polska II), Ammonium sulfoibituminosum (Farmakopea Szwajcarska), Ichthammol albo Ammonium ichthosulphonate w farmakopei brytyjskiej. Preparaty o tych nazwach winny odznaczać się określoną zawartością i rodzajem połączeń siarkowych, określoną zdolnością rozpuszczania w wodzie o określonym odczynie, konsystencją i barwą. Pierwsze preparaty tego typu otrzymał R. Schröder opisując sposób fabrykacji w patencie niemieckim nr 35 216, później H. Zwingauer (patent niemiecki nr 216 906), oraz Planson (patent brytyjski nr 184 292).

Według tych sposobów otrzymywania preparatów ichtiolowych, stosowano jako surowiec wyjściowy łupki bitumiczne występujące zwłaszcza w Tyrolu pod Seefeld w kantonie Tessin w Szwajcarii oraz we Francji południowej. Sposoby te polegały zwłaszcza na umiejętnym przeprowadzaniu su-

chej dystalacji łupków bitumicznych, która pozwalała otrzymać destylat o odpowiedniej ilościowej zawartości siarki oraz pożądanym jej połączeń.

W celu uniezależnienia się od surowca bitumicznego próbowano zastosować inne materiały wyjściowe i w wyniku ich przeróbki uzyskać preparaty ichtiolowe. Próbowano stosować np. oleje, zwłaszcza roślinne, destylaty smołowe różnego pochodzenia oraz inne łatwo dostępne surowce. Próby te jednak nie dały zadowalających wyników, gdyż po siarkowaniu i sulfonowaniu tych surowców otrzymuje się preparaty nie odpowiadające pod żadnym względem wymogom farmakopealnym.

Obecnie stwierdzono, że z wyżej wymienionych surowców, stosując sposób niżej opisany, można otrzymać produkty odpowiadające wymogom farmakopei.

W celu uzyskania takich preparatów można stosować następujące surowce: wszelkiego rodzaju tłuszcze, wszelkie kwasy tłuszczowe, przy czym korzystne jest stosowanie tranu z wątroby

dorsza lub innych tranów rybich, olejów roślinnych jak makowy, lniany, rzepakowy itd. Można też stosować produkty destylacji drewna, smoły, żywice drzew, zwłaszcza iglastych, jak i produkty destylacji tych żywic, produkty destylacji ropy naftowej itd.

Według wynalazku, surowce te poddaje się w pierw siarkowaniu w granicach temperatur 60° — 300°C przy stosowaniu ciśnień od normalnych do około 100 atm. i w ciągu okresu czasu zależnym od surowca z którego się wychodzi. Po uzyskaniu produktów siarkowania należy je poddać procesowi sulfonowania w celu wprowadzenia grup sulfonowych nadających preparatowi właściwości rozpuszczania się w wodzie.

Sulfonowanie można skutecznie stężonym kwasem siarkowym albo oleum. w temperaturze 0° — 200°C, zależnie od stosowanego surowca, najczęściej jednak w temperaturze 0° — 150°C. Sulfonowanie należy przeprowadzić w możliwie jak najkrótszym czasie, przy czym okazało się szczególnie korzystnym i ważnym dodanie przed sulfonowaniem odpowiedniego rozpuszczalnika, zwłaszcza ciekłych produktów destylacji żywicy (lub) smoły w odpowiednim stosunku.

Produkty sulfonowania przemycia się dokładnie wodą, za pomocą ugniatania i walcowania. Otrzymaną elastyczną masę ogrzewa się następnie, np. w łaźni wodnej, i rozrabia na ciepło z cieczą stanowiącą mieszaninę amoniaku i alkoholu, otrzymując gotowy preparat o konsystencji półpłynnej mazi. Tak wytworzone preparaty zawierają średnio, zgodnie z wymogami farmakopei, 50% substancji suchej i około 6% siarki organicznej w stosunku do płynnego preparatu, wykazują odczyn obojętny albo słabo kwaśny, wygląd ciemno brunatny do czarnego, trwałą konsystencję mazi, jak i dobrą rozpuszczalność w wodzie. Można też stosować roztwory amoniakalne alkoholi jedno —, dwu — lub wielowodorotlenowych, przy czym dobre wyniki uzyskuje się używając gliceryny.

Przykład. 8,5 części wagowych tranu (oleum Jecoris) ogrzewa się w ciągu pewnego czasu do temperatury 80° C. a następnie w ciągu pół godziny podwyższając temperaturę do 130°C, po czym zadaje się olej porcjami siarką najkorzystniej siarką koloidalną (sulfur praecipitatum) w ilości 1,5 części wagowej i wreszcie ogrzewa się całość w ciągu 3 godzin do temperatury 160°C. Po zakończeniu procesu siarkowania uzyskany produkt studzi się raptownie.

Tak otrzymany produkt poddaje się następnie sulfonowaniu. Miesza się w pierw 10 części wagowych produktu z 1 częścią wagową smoły drzew-

nej i z 1,6 części wagowej rozpuszczalnika, np. terpentyny i ogrzewa się do osiągnięcia temperatury około 80°C, po czym zadaje się 30 częściami wagowymi stężonego kwasu siarkowego 66° Bé. Silne pienienie się mieszaniny z wydzieleniem dwutlenku siarki następuje natychmiast, przy czym wskutek egzotermicznej reakcji, temperatura szybko podnosi się osiągając 135 — 145°C. Całość miesza się szybko utrzymując masę reagującą w tej temperaturze do ukończenia procesu sulfonowania, po czym stale mieszając zalewa się wodą i obniża temperaturę do 40 — 60° C. Masa sulfonowana przybiera wygląd czarnej miękkiej żywicy nierozpuszczalnej w wodzie.

Masę tę wypłukuje się dokładnie wodą ugniatając ją w celu wylugowania kwasu siarkowego. Gdy masa nabierze konsystencji plastycznej, walcuje się ją usuwając resztę wody. Otrzymany produkt, ogrzewając najkorzystniej w łaźni wodnej, rozrabia się w mieszaninie składającej się z 50% spirytusu, 25% amoniaku 24%-go i 25% wody.

Tym sposobem otrzymany gotowy produkt o barwie czarno — brunatnej i konsystencji półmazistej jest łatwo rozpuszczalny w wodzie i wykazuje zawartość 50% substancji suchej i 5 — 6% siarki obliczonej w stosunku do uzyskanego płynnego preparatu.

Podany przykład sposobu wytwarzania preparatów ichtiolowych według wynalazku nie wyczerpuje oczywiście wszelkich możliwości jak i odmian postępowania. Zależnie od stosowanych surowców wyjściowych, temperatura siarkowania czy sulfonowania jak i czas trwania reakcji mogą ulegać zmianie. Również zależnie od surowców należy dobrać, w celu przeprowadzania sulfonowania, rozpuszczalnik i (lub) produkty smołowe tak pod względem rodzaju jak i stosunku ilościowego. Od rodzaju otrzymanego produktu sulfonowanego zależy również dobór odpowiedniego roztworu amoniaku w alkoholu jedno — lub wielowodorotlenowym. Opisany sposób można zatem przeprowadzić w odmianach tutaj nie wymienionych bez wykraczania poza ramy wynalazku.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania preparatów o właściwościach preparatu farmakopealnego Ammonium sulfobituminicum, znamienny tym, że wszelkiego rodzaju tłuszcze, kwasy tłuszczowe pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, produkty destylacji drewna, smoły, żywice, produkty destylacji żywicy, produkty destylacji ropy itd. poddaje się siarkowaniu w temperaturach 60° — 300°C, najkorzystniej 80° — 175°C, w

granicach ciśnienia od 1 — 100 atm, po czym produkty siarkowania poddaje się sulfonowaniu w znany sposób kwasem siarkowym stężonym lub oleum, w granicach temperatur 0° — 200°C, najkorzystniej w granicach 0° — 150°C w czasie możliwie krótkim, przy czym przed przeprowadzeniem reakcji sulfonowania, siarkowany surowiec zadaje się rozpuszczalnikiem, najkorzystniej ciekłymi produktami destylacji żywic i (lub) smołą drzewną lub smołą innego pochodzenia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że uzyskane produkty siarkowania i sulfonowania traktuje się alkoholowymi roztworami amoniaku.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że siarkowane produkty poddaje się raptownemu chłodzeniu.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik podczas sulfonowania stosuje się terpentynę i (lub) inne ciekłe produkty destylacji żywic.
5. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że stosuje się roztwór amoniaku w alkoholu metylowym, etylowym, wyższych alkoholach albo w alkoholach dwu —, trój — lub wielowodorotlenowych.

Tadeusz Kalinowski

Zastępca: Mgr Andrzej Au  
rzecznik patentowy