

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.08.1972 (P. 157336)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 19.05.1975

78 343

Kl. 12o, 6

MKP C07c 47/18

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. 1 81 12 1975 11 1

Twórcy wynalazku: Jarogniew Broniarz, Jan Szymanowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Sposób otrzymywania alkoksymetylowych eterów sacharozy

Dziedzina techniki, której dotyczy wynalazek.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania alkoksymetylowych eterów sacharozy.

Dotychczasowy stan techniki. Znany jest sposób otrzymywania alkoksymetylowych eterów sacharozy, polegający na wkropleniu eterów chlorometylowoalkilowych do roztworu sacharozy w silnie polarnym rozpuszczalniku takim, jak dwumetyloformamid czy dwumetylosulfotlenek. Reakcję prowadzi się w obecności zasadowej substancji, wiążącej wydzielający się chlorowódz (na przykład w obecności węgla sodu) mieszaninę poroakcyjną wlewa się do wody, a etery sacharozy ekstrahuje się octanem etylu.

Znana jest również technologia, w której odfiltruje się sole nieorganiczne, ekstrahuje roztwór eterem naftowym, oddestylowuje rozpuszczalnik, a otrzymane etery sacharozy ługuje acetonem. Sposoby te nie pozwalają uzyskać czystych produktów. Etery sacharozy zanieczyszczone są solami nieorganicznymi, sacharozą, alkoholami i acetalami występującymi w wyjściowym eterze chlorometylowoalkilowym, a szczególnie dwumetyloformamidem, którego zawartość niekiedy przekracza 5 procent. Obecność wysokowrzącego i toksycznego rozpuszczalnika eliminuje większość zastosowań alkoksymetylowych eterów sacharozy. Ługowanie acetonem nie pozwala natomiast na pełne wyizolowanie eterów sacharozy. Ulegają one w znacznym stopniu adsorpcji na źle wykształconych kryształach cukru, co powoduje obniżenie wydajności procesu. Oddzielenie cukru oraz soli nieorganicznych jest przy tym niecałkowite. Utrudniona jest również regeneracja rozpuszczalnika — dwumetyloformamidu. Zachodzi tu bowiem konieczność całkowitego usunięcia dodanej wody, której minimalne ilości powodują przebieg ubocznych reakcji rozkładu eterów chlorometylowoalkilowych.

Istota wynalazku i jego skutki techniczne. Sposób otrzymywania alkoksymetylowych eterów sacharozy przez reakcję roztworów sacharozy w bezwodnym N,N-dwumetyloformamidzie z eterami chlorometylowoalkilowymi, w których alkil zawiera 6–20 atomów węgla, w obecności węgla sodu, w temperaturze 0–80°C, przy stosunku molowym sacharozy do eterów chlorometylowoalkilowych równym 3 : 1 – 1 : 3 i następnie oddzielenie pozostałych soli nieorganicznych oraz ekstrakcję rozpuszczalnikiem ubocznych produktów organicznych, oddestylowanie N,N-dwumetyloformamidu i wydzielanie z pozostałości alkoksymetylowych eterów sacharozy

według wynalazku polega na tym, że pozostałość tę rozpuszcza się w mieszaninie solanki i n-butanolu, oddziela fazę wodną z zawartą w niej sacharozą, a z fazy butanolewej wyodrębnia się resztę sacharozy przez kilkakrotną ekstrakcję solanką, oddestylowuje się n-butanol, a pozostały osad alkoksymetylowych eterów sacharozy traktuje się wodą destylowaną o temperaturze 50–90°C, w celu otrzymania emulsji, którą następnie chłodzi się do temperatury 0–20°C, oddziela powstały osad alkoksymetylowych eterów sacharozy i krystalizuje z acetonu, etanolu lub innego polarnego rozpuszczalnika.

W odmianie sposobu pozostałość, uzyskaną po oddestylowaniu N,N-dwumetyloformamidu, rozpuszcza się w glikolu propylenowym, oddestylowuje się rozpuszczalnik, rozpuszcza się pozostałość w mieszaninie solanki i n-butanolu oraz kilkakrotnie ekstrahuje solanką w celu oddzielenia sacharozy, oddestylowuje się n-butanol i krystalizuje alkoksymetylowe etery sacharozy z bezwodnego acetonu w temperaturze -40 do -70°C.

Przykład wykonania wynalazku.

P r z y k ł a d I. 200 g wysuszonej sacharozy rozpuszcza się w 600 ml N,N-dwumetyloformamidu, a następnie oddestylowuje na kolumnie destylacyjnej, najkorzystniej o 6 półkach teoretycznych, około 50 ml rozpuszczalnika. Do roztworu dodaje się 60 g bezwodnego węgla sodu i ochładza się do 50°C. Uzyskaną mieszaninę miesza się energicznie i wkrapla 76,7 g eteru chlorometylowotetradecylowego, nie doprowadzając do zakwaszenia roztworu. Czas wkraplania nie przekracza 15 minut. Po wkropleniu, roztwór miesza się dodatkowo przez 1 godzinę, a następnie drogą dekantacji lub odwirowania oddziela się osad soli nieorganicznych.

Z kolei, w celu usunięcia niepolarnych zanieczyszczeń organicznych: acetalu dwualkilowego i alkoholu, roztwór poreakcyjny ekstrahuje się trzykrotnie 250 ml porcjami eteru naftowego (lub heksanu). Z filtratu oddestylowuje się pod próżnią N,N-dwumetyloformamid, a osad rozpuszcza się w 500 cm³ mieszaniny butanolu i 5 procentowego roztworu wodnego chlorku sodu. Stosunek wagowy butanolu do 5 procentowego wodnego roztworu chlorku sodu wynosi 1 : 1. Następnie warstwę wodną, zawierającą wyekstrahowaną sacharozę oddziela się, a pozostały roztwór butanolewy dodatkowo ekstrahuje się sześciokrotnie 200 cm³ 5 procentowego wodnego roztworu chlorku sodu, przez co usunięta zostaje całkowicie nieprzereagowana sacharoza. W roztworze butanolewym pozostają natomiast tetradecoksymetylowe etery sacharozy, zanieczyszczone toksycznym dwumetyloformamidem, butanolem oraz chlorkiem sodu.

W celu dalszego oczyszczenia produktów reakcji, butanol oddestylowuje się pod próżnią, a pozostałość traktuje 1,5 l gorącej destylowanej wody o temperaturze około 80°C i energicznie mieszając wytwarza się jednorodną emulsję stopionych alkoksymetylowych eterów sacharozy w wodzie. Po ochłodzeniu oddziela się osad eterów sacharozy i powtarza powyższą operację. Otrzymany produkt, w ilości 140 g, jest śnieżnobiałym proszkiem, stanowiącym mieszaninę jedno-, dwu- i wyżej podstawionych pochodnych sacharozy i wykazuje dobre własności powierzchniowo-czynne.

P r z y k ł a d II. 200 g sacharozy rozpuszcza się w 600 ml N,N-dwumetyloformamidu i oddestylowuje na kolumnie około 50 ml rozpuszczalnika. Do roztworu dodaje się 115 g. węgla i ochładza do temperatury 50°C. Przy silnym mieszaniu wkrapla się 103,8 g eteru chlorometylowooktylowego. Po oddzieleniu osadu soli nieorganicznych, roztwór ekstrahuje się 3-krotnie 250 ml porcjami eteru naftowego. Z filtratu oddestylowuje się dwumetyloformamid, a osad rozpuszcza się w 300 ml glikolu propylenowego. Z kolei oddestylowuje się glikol, a osad rozpuszcza się w 500 cm³ mieszaniny butanolu i 5 procentowego roztworu wodnego chlorku sodu i ekstrahuje co najmniej 6-krotnie 200 cm³ 5 procentowego wodnego roztworu chlorku sodu. Butanol oddestylowuje się pod próżnią, a osad rozpuszcza się w 250 cm³ bezwodnego acetonu, oddzielając przy tym (przez filtrację lub dekantację) pozostałą sacharozę oraz chlorek sodu. Aceton oddestylowuje się lub produkt krystalizuje się w temperaturze stałego dwutlenku węgla, a po wysuszeniu uzyskuje się 130 g szklistej substancji, charakteryzującej się dobrymi własnościami powierzchniowo-czynnymi.

Zakres stosowania wynalazku. Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie czystych eterów sacharozy, pozbawionych zarówno zanieczyszczeń nieorganicznych, jak i organicznych, a w szczególności toksycznego rozpuszczalnika.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania alkoksymetylowych eterów sacharozy przez reakcję roztworów sacharozy w bezwodnym N,N-dwumetyloformamidzie z eterami chlorometylowoalkilowymi, w których alkil zawiera 6–20 atomów węgla, w obecności węgla sodu, w temperaturze 0–80°C, przy stosunku molowym sacharozy do eterów chlorometylowoalkilowych równym 3 : 1–1 : 3 i następnie oddzielanie pozostałych soli nieorganicznych oraz ekstrakcję rozpuszczalnikami ubocznymi produktów organicznych, oddestylowanie N,N-dwumetyloformamidu i wydzielanie z pozostałości alkoksymetylowych eterów sacharozy, **znamienny tym, że pozostałość rozpuszcza**

się w mieszaninie solanki i n-butanolu, oddziela fazę wodną z zawartą w niej sacharozą, a z fazy butanolowej wyodrębnia się resztę sacharozy przez kilkakrotną ekstrakcję solanką, oddestylowuje się n-butanol, a pozostały osad alkoksymetylowych eterów sacharozy traktuje się wodą destylowaną o temperaturze 50–90°C, w celu otrzymania emulsji, którą następnie chłodzi się do temperatury 0–20°C, oddziela powstały osad alkoksymetylowych eterów sacharozy i krystalizuje z acetonu, etanolu lub innego polarnego rozpuszczalnika.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że pozostałość, uzyskaną po oddestylowaniu N,N-dwumetyloformamidu, rozpuszcza się w glikolu propylenowym, oddestylowuje się rozpuszczalnik, rozpuszcza pozostałość w mieszaninie solanki i n-butanolu oraz kilkakrotnie ekstrahuje solanką w celu oddzielenia sacharozy, oddestylowuje się n-butanol i krystalizuje alkoksymetylowe etery sacharozy z bezwodnego acetonu w temperaturze -40 do -70°C.

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

P l a n