

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

56 187

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.III.1966 (P 113 427)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.X.1968

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c 69/32

CZYTELNIJA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: doc. dr Halina Grynberg, dr Janina Cygańska,
mgr inż. Ewa Sołtys

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania niepełnych estrów zeteryfikowanego sorbitolu z kwasami tłuszczowymi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania niepełnych estrów tłuszczowych zeteryfikowanego sorbitolu. Schemat otrzymywania tych związków przedstawiono na rysunku. Oderwanie jednej cząsteczki wody od cząsteczki sorbitolu prowadzi do powstania jednopierścieniowego eteru wewnętrznego zwanego sorbitanem. Produktem oderwania dwóch cząsteczek wody jest eter dwupierścieniowy zwany sorbitem. W dalszym etapie otrzymane dwueteru poddaje się stryfikacji kwasami tłuszczowymi w wyniku czego powstają mono- i dwuetry oraz szereg estrów sorbitanu. Wszystkie te produkty należą do grupy emulgatorów pochodnych sorbitolu, mających szerokie zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. Najbardziej pożądanym związkiem jako emulgator jest produkt będący monoestrem sorbitu.

Znany z literatury patentowej sposób otrzymywania niepełnych estrów tłuszczowych zeteryfikowanych heksitolu polega na jednoczesnej eteryfikacji polialkoholu i jego estryfikacji kwasem tłuszczowym w temperaturze w granicach 220—250°C. Jako katalizatory polecane są kwasy: siarkowy, fosforowy oraz kwaśny siarczan potasu. Ze związków o charakterze zasadowym: wodorotlenek sodowy lub potasowy.

Niedogodnością omówionego sposobu jest konieczność stosowania wysokich temperatur procesu, na skutek czego powstaje znaczne zwię-

2

nie produktu, mimo prowadzenia reakcji w środowisku gazu obojętnego. Inną znaną metodą otrzymywania tych związków jest bezkatalityczne odwodnienie sorbitolu, a następnie estryfikacja chlorkiem kwasowym w środowisku pirydynowym. Metoda ta wprawdzie obniża temperaturę reakcji lecz otrzymuje się produkt zanieczyszczony pirydyną, co w przypadku zastosowania do środków farmaceutycznych jest niedopuszczalne. Ponadto prowadzenie procesu znanymi sposobami nie zapewnia powtarzalności składu produktu, ze względu na bardzo złożony charakter mieszaniny reakcyjnej. Produkt taki zawiera estry zarówno sorbitolu, jak i sorbitanu obok nieprzereagowanego sorbitu i sorbitanu.

Stołość składu produktu końcowego jest niezbędna dla otrzymywania emulsji o tych samych właściwościach użytkowych.

Stwierdzono, że można uniknąć tych niedogodności, jeśli proces prowadzi się wobec kwasu p-toluenosulfonowego stanowiącego znany katalizator w procesach estryfikacji i odwodnienia w zakresie temperatur 120—170°C pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym, przy czym prowadzi się go w dwóch etapach. W pierwszym etapie sorbitol odwadnia się ogrzewając go w temperaturze 120—140°C wobec kwasu p-toluenosulfonowego aż do uzyskania powyżej 95% produktu eteryfikacji co stwierdza się przez kontrolę analityczną, a następnie po otrzymaniu dwueteru

estryfikuje się produkt kwasem tłuszczowym w tym środowisku podwyższając temperaturę reakcji do 140–170°C. W przypadku stosowania ciśnienia normalnego proces prowadzi się w obecności gazu obojętnego. Kwas p-toluenosulfonowy stosuje się w ilości 0,5–3% w stosunku do ilości użytego sorbitolu.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się ściśle zdefiniowany skład produktu: część alkoholowa składa się z minimum 95% sorbitu, około 4% sorbitanu i 1% sorbitolu. Po estryfikacji uzyskuje się 58–70% monoestrów, 20–25% dwuęstru, resztę stanowią nieprzereagowany sorbid i kwasy tłuszczowe. Produkt o znacznej przewadze monoęstru wykazuje najkorzystniejsze właściwości emulgujące wykorzystywane w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym.

Jako środek estryfikujący stosuje kwas tłuszczowy zawierający od 12–22 atomów węgla w cząsteczce, przy czym używa się kwasy nasycone lub nienasycone, naturalne lub syntetyczne w ilości najkorzystniej 1 mol kwasu tłuszczowego na 1,5 mola sorbitolu.

Przykład I. 56,2 g bezwodnego sorbitolu umieszcza się w kolbie 3-szyjnej, dodaje 0,6 g kwasu p-toluenosulfonowego i ogrzewa przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 135°C pod ciśnieniem 10 mm Hg przez okres 5 godz. W trakcie reakcji kontroluje się analitycznie zawartość tworzącego się dwueteru. Po uzyskaniu produktu eteryfikacji o zawartości powyżej 95% sorbitu dodaje się 58,6 g kwasu stearynowego i kontynuuje mieszanie w temperaturze 160°C przez 2 godziny. Surowy produkt odbarwia się przez działanie węglem aktywnym. Uzyskany produkt o składzie: 58,2% monostearynianu sorbitu, 20,2% dwustearynianu sorbitu, 20% sorbitu i 1,6% kwasu stearynowego nadaje się bezpośrednio do użycia jako emulgator.

Przykład II. Eteryfikację prowadzi się jak w przykładzie I używając katalizatora w ilości 1,5 g. Następnie dodaje się do kolby 58,2 g kwasu olejowego i kontynuuje mieszanie w tych samych warunkach przez 2 godziny. Surowy produkt odbarwia się węglem aktywnym i otrzymuje

emulgator o składzie: 67,8% monooleinianu sorbitu, 12,6% dwuoleinianu sorbitu, 18% sorbitu i 1,6% kwasu olejowego.

Przykład III. 56,2 g bezwodnego sorbitolu umieszcza się w kolbie trójszyjnej, dodaje 1,0 g kwasu p-toluenosulfonowego i ogrzewa przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 125–130°C przez okres 6 godzin. Uzyskuje się produkt o zawartości 97% sorbitu, do którego następnie dodaje się 41,0 g kwasu laurynowego i kontynuuje mieszanie w temperaturze 145–150°C przez 2 godziny. Po odbarwieniu uzyskuje się produkt o składzie: 60,3% monolaurynianu sorbitu, 17,6% dwulaurynianu sorbitu, 20,4% sorbitu i 1,7% kwasu laurynowego.

Przykład IV. Eteryfikację prowadzi się jak w przykładzie III używając katalizatora w ilości 1,2 g. Następnie dodaje się do kolby 69,6 g kwasu erukowego i kontynuuje mieszanie w temperaturze 140–145°C przez 2 godziny. Po odbarwieniu uzyskuje się produkt o składzie 65,4% monoerukanu sorbitu, 15,7% dwuerukanu sorbitu, 17,4% sorbitu i 1,5% kwasu erukowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania niepełnych estrów zeteryfikowanego sorbitolu z kwasami tłuszczowymi zawierającymi 12–22 atomów węgla w cząsteczce w obecności katalizatora kwasowego **znamienny tym**, że sorbitol w obecności kwasu p-toluenosulfonowego najpierw odwadnia się w temperaturze 120–140°C, a po uzyskaniu powyżej 95% dwueteru sorbitolu, estryfikuje się otrzymany produkt w tym samym środowisku kwasem tłuszczowym w temperaturze 140–170°C.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności 0,5–3% kwasu p-toluenosulfonowego w stosunku do ilości użytego sorbitolu.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że proces prowadzi się stosując 1 mol kwasu tłuszczowego na 1,5 mola sorbitolu.

