



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.05.74 (P. 171009)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C08B 37/16
C08F /X
C08J 7/16

Twórca wynalazku: Mieczysław Maciejewski

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania związków inkluzyjnych dekstryn cyklicznych z polimerami

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania adduktów dekstryn cyklicznych ze związkami wielocząsteczkowymi o budowie liniowej. Związki tego rodzaju znajdują zastosowanie w biologii, farmaceutyce i katalizie chemicznej.

Dotychczas znane związki inkluzyjne β -cyklodekstryny miały charakter związków niskocząsteczkowych. W literaturze opisane są liczne związki inkluzyjne β -cyklodekstryny z niskocząsteczkowymi związkami organicznymi i nieorganicznymi (Cramer F., Ber. 84, 855 (1951); Cramer F., Henglein F. M., Ber. 90, 2561 (1957)). Znane są również chemiczne modyfikacje β -cyklodekstryny z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 453 258. Opis ten jednak dotyczy związków chemicznych, a nie związków inkluzyjnych (związków o charakterze fizycznym). W procesie opisanym w cytowanym wyżej opisie patentowym zachodzi reakcja chemiczna między monomerami winylowymi i cząsteczkami cyklodekstryny z utworzeniem wiązania chemicznego C-O-C, według mechanizmu znanej reakcji przyłączania grup hydroksylowych do wiązania nienasyconego. W wyniku tej reakcji powstaje chemicznie modyfikowana cyklodekstryna która prawdopodobnie nadal wykazuje właściwości tworzenia związków inkluzyjnych. Chemiczna modyfikacja β -cyklodekstryny jest analogiczna do procesów modyfikowania dekstryn o budowie liniowej, opisanych w brytyjskim opisie patentowym nr 1 121 131. Jednakże polimeryzacja monomerów

2

wobec dekstryn liniowych nie prowadzi do polimerycznych związków inkluzyjnych. Jako produkt finalny otrzymuje się zwykłą mieszaninę dekstryny i polimeru, albo jak w przypadku żywic aminowych — związek chemiczny — w żadnym przypadku nie są to jednak związki inkluzyjne.

W opisie patentowym brytyjskim nr 1 091 637 opisano również chemiczne modyfikacje dekstryn cyklicznych z polimerami lub substancjami polimeryzującymi. Według tego opisu cyklodekstrynę dysperguje się w monomerze, który następnie poddaje się polimeryzacji. W tym procesie jednakże nie powstają związki inkluzyjne, ponieważ do utworzenia związków inkluzyjnych niezbędne jest działanie monomeru lub innego rodzaju związku chemicznego na wodny roztwór cyklodekstryny. Wprawdzie w niektórych przykładach podanych w opisie, w środowisku reakcji występuje woda, jednakże stosowane równocześnie substraty (formaldehyd czy epichlorohydryna) nie ulegają polimeryzacji w podanych warunkach reakcji, co wyklucza możliwość powstawania związków inkluzyjnych, zanim substraty nie przereagują z sobą. Nie znane są dotąd związki inkluzyjne cyklodekstryny o charakterze polimerów.

Jako dekstryny cykliczne wchodzące w zakres wynalazku stosuje się związki otrzymywane na drodze enzymatycznego rozkładu skrobi, np. za pomocą enzymu *Bacillus macerans* i *Bacillus polymyxa*, zwłaszcza alfa-cyklodekstrynę, beta-cyklode-

strynę i gamma-cyklodekstrynę. Związkami wielkocząsteczkowymi w sposób według wynalazku są polimery lub kopolimery powstające w wyniku polimeryzacji związków nienasyconych, takich jak chlorek winylidenu, chlorek allilu, octan winylu, metakrylany, butadien, izopren, chloropren i eter etylowinylowy.

Addukty dekstryn cyklicznych z polimerami są związkami nowymi, nie opisanymi w literaturze.

Stwierdzono, że addukty te nie tworzą się w wyniku bezpośredniego działania dekstryn cyklicznych na polimery, natomiast łatwo powstają na drodze polimeryzacji adduktów monomerycznych otrzymywanych przez wymieszanie związków nienasyconych z wodnym roztworem cyklodekstryn. Polimeryzację adduktów monomerycznych korzystnie przeprowadza się przez naświetlanie promieniami jonizującymi.

Uzyskane produkty polimeryzacji są związkami krystalicznymi zawierającymi około 20% wagowych polimeru i około 80% wagowych cyklodekstryny. Większość otrzymanych w ten sposób adduktów polimerycznych, w odróżnieniu od związków monomerycznych, jest trwała nawet w warunkach działania wody o temperaturze wrzenia. Ta trwałość adduktów polimerycznych pozwala na otrzymywanie różnych pochodnych tych układów, zarówno poprzez reakcje chemiczne cząsteczek pierścieniowych jak i samego polimeru.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach wykonania, które jednak nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. 40 g beta-cyklodekstryny rozpuszcza się w 1000 ml wody i wytrząsa z 10 g chlorku winylidenu. Powstający osad odsącza się i przemycy wodą z lodem. Po odcisnięciu nadmiaru wody i wysuszeniu, osad poddaje się naświetlaniu promieniami gamma dawką 5 Mr. Uzyskany produkt przemycy się 1000 ml wody o temperaturze 70°C. Otrzymuje się 30 g nierozpuszczalnej w wodzie substancji, złożonej z 20% wagowych polichlorku winylidenu i 80% wagowych cyklodekstryny.

Przykład II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, z tym, że zamiast beta-cyklodekstryny stosuje się 20% roztwór wodny alfa-cyklodekstryny. W wyniku naświetlania promieniami gamma powstaje polimer, który po oczyszczeniu zawiera 81% dekstryny.

Przykład III. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, z tym, że zamiast beta-cyklodekstryny stosuje się 30% roztwór wodny gamma-cyklodekstryny. W wyniku naświetlania promieniami gamma otrzymuje się polimer zawierający 83% dekstryny.

Przykład IV. 10 g beta-cyklodekstryny rozpuszcza się w 250 ml wody i miesza się z 10 g

metakrylanu metylu. Po 12 godzinach powstający krystaliczny osad przemycy wodą z lodem i suszy. Otrzymany sypki proszek poddaje się naświetlaniu promieniami X. Otrzymuje się polimer zawierający 77% dekstryny.

Przykład V. Mieszanie 10 g chlorku winylidenu i 15 g chlorku allilu wytrząsa się z roztworem 15 g beta-cyklodekstryny w 375 ml wody. Powstały osad przemycy wodą z lodem, a następnie suszy nad pięciotlenkiem fosforu i naświetla promieniami gamma dawką 5 Mr. Otrzymuje się nierozpuszczalny w wodzie polimer, który po ekstrakcji wodą w aparacie Soxhletta w ciągu 30 godzin zawiera 87% dekstryny.

Przykład VI. Mieszanie 2 g chlorku winylidenu i 20 g metakrylanu metylu wytrząsa się z 15 g beta-cyklodekstryny rozpuszczonej w 375 ml wody. Osad odsączony i przemycy wodą z lodem po wysuszeniu poddaje się naświetlaniu promieniami gamma dawką 5 Mr. Po oczyszczeniu w analogiczny sposób jak w przykładzie I otrzymuje się polimer zawierający 81,5% dekstryny.

Przykład VII. 20 g chlorku winylu wytrząsa się w naczyniu ciśnieniowym z 15 g beta-cyklodekstryny rozpuszczonej w 375 ml wody. Osad sączy się pod ciśnieniem i poddaje naświetlaniu promieniami gamma dawką 5 Mr. Po oczyszczeniu analogicznie jak w przykładzie I otrzymuje się polimer zawierający 84% dekstryny.

Przykład VIII. 20 g chlorku winylu wytrząsa się w naczyniu ciśnieniowym z 15 g alfa-cyklodekstryny, rozpuszczonej w 75 ml wody. Osad sączy się pod ciśnieniem i poddaje naświetlaniu promieniami gamma dawką 1 Mr. Po oczyszczeniu otrzymuje się polimer zawierający 75% dekstryny.

Przykład IX. 20 g chlorku winylidenu wytrząsa się z 15 g gamma-cyklodekstryny rozpuszczonej w 40 ml wody. Osad sączy się i naświetla promieniami gamma. Polimer zawiera 81% dekstryny.

Przykład X. 20 g eteru etylowinylowego miesza się z 15 g beta-cyklodekstryny rozpuszczonej w 375 ml wody. Osad sączy się i naświetla promieniami gamma. Polimer związku wyjściowego zawiera 74% dekstryny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania związków inkluzyjnych dekstryn cyklicznych z polimerami, **znamienny** tym, że addukty monomeryczne, otrzymywane przez wymieszanie związków nienasyconych z wodnym roztworem cyklodekstryn, polimeryzuje się, korzystnie na drodze naświetlania promieniami jonizującymi.