



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 569 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 08 B 37/08
C 09 J 3/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 36/80</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 04.01.1980</p> <p>③① Priorität(en): 16.02.1979 JP 54-16217</p> <p>㉔ Patent erteilt: 29.03.1985</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 29.03.1985</p>	<p>⑦③ Inhaber: Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd., Chuo-ku/Tokyo (JP)</p> <p>⑦② Erfinder: Takanori, Sannan, Suginami-ku/Tokyo (JP) Shojiro, Horiguchi, Hoya-shi/Tokyo (JP)</p> <p>⑦④ Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p>
---	--

⑤④ **Saccharidderivate mit Ureidogruppen.**

⑤⑦ Es wird ein Saccharidderivat mit Ureidogruppen geschaffen, das 100 bis 1% N-Carbamoyl-D-glucosamin-Einheiten, 0 bis 90% D-Glucosamin-Einheiten und 0 bis 70% N-Acetyl-D-glucosamin-Einheiten umfasst. Die Saccharidderivate mit Ureidogruppen können für Erzeugnisse, wie Klebstoffe, Bindemittel, Veredlungsmittel, Beschichtungsmittel, Bodenverbesserungsmittel, Beschichtungsmaterial für Düngemittel, wasserquellbare Materialien und Wasserabsorptionsmittel, verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Saccharidderivate mit Ureidogruppen, gekennzeichnet durch 100 bis 1% einer N-Carbamoyl-D-glucosamin-Einheit, 0 bis 90% einer D-Glucosamin-Einheit und 0 bis 70% einer N-Acetyl-D-glucosamin-Einheit.

2. Saccharidderivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 90 bis 30% einer N-Carbamoyl-D-glucosamin-Einheit und 10 bis 70% einer D-Glucosamin-Einheit und 10 bis 60% einer N-Acetyl-D-glucosamin-Einheit umfasst.

3. Verwendung eines Saccharidderivats nach Anspruch 1 als Bindemittel.

4. Verwendung nach Anspruch 3 als Bindemittel für Wegwerfstoffe.

5. Verwendung eines Saccharidderivats nach Anspruch 1 als Klebstoff.

6. Verwendung eines Saccharidderivats nach Anspruch 1 als Beschichtungsmittel.

7. Verwendung eines Saccharidderivats nach Anspruch 1 als Bodenverbesserungsmittel.

8. Verwendung eines Saccharidderivats nach Anspruch 1 zur Herstellung von Filmen oder Garnen.

9. Verwendung eines Saccharidderivats nach Anspruch 1 als Verstärkungsmittel.

10. Verfahren zur Herstellung von Saccharidderivaten mit Ureidogruppen, welche 100 bis 1% einer N-Carbamoyl-D-glucosamin-Einheit, 0 bis 90% einer D-Glucosamin-Einheit und 0 bis 70% einer N-Acetyl-D-glucosamin-Einheit umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Carbamoylierung der Aminogruppe des Chitosans oder seines Analogons mit einer Verbindung durchführt, die aus der Gruppe Cyansäure, Isocyanäure und Salzen derselben und Harnstoff, Biuret und Triuret, welche beim Erhitzen Isocyanäure bilden, gewählt ist.

11. Verfahren zur Herstellung von Saccharidderivaten mit Ureidogruppen, welche 100 bis 1% einer N-Carbamoyl-D-glucosamin-Einheit, 0 bis 90% einer D-Glucosamin-Einheit und 0 bis 70% einer N-Acetyl-D-glucosamin-Einheit umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass man Chitin durch Hydrolyse in Chitosan oder sein Analogon überführt und eine Carbamoylierung der Aminogruppe des Chitosans oder seines Analogons mit einer Verbindung durchführt, die aus der Gruppe Cyansäure, Isocyanäure und Salzen derselben und Harnstoff, Biuret und Triuret, welche beim Erhitzen Isocyanäure bilden, gewählt ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Saccharidderivate mit Ureidogruppen sowie die Herstellung und Verwendung derselben. Bei den neuen Verbindungen handelt es sich um Derivate natürlicher Polysaccharide, die durch Einführung einer Carbamoylgruppe in ein hydrolisiertes Chitinprodukt erhalten werden.

Chitin ist eine natürlich vorkommende, makromolekulare Verbindung, die N-Acetyl-D-glucosamin-Einheiten als Haupteinheiten aufweist und aus Krustentieren oder Algen isoliert werden kann. Das Chitin weist einzigartige Eigenschaften, wie z.B. eine ausgezeichnete Bioabbaubarkeit, auf, die bei anderen synthetischen, makromolekularen Verbindungen nicht beobachtet werden. Die Chitinquellen sind relativ häufig. Beispielsweise kann Chitin aus den Schalen von Krabben, Hummern und Euphausiacea erhalten werden, deren Produktion Jahr für Jahr bemerkenswert zunimmt. Die meisten dieser Quellen wurden jedoch ohne jegliche Verwendung verschwendet, da die Brauchbarkeit von Chitin bisher nicht bekannt oder genügend entwickelt war.

Erfindungsgemäss wurde daher unter den obengenannten Gesichtspunkten versucht, brauchbare Derivate des Chitins zu erhalten und das vorhandene Chitin wirksam zu nutzen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, brauchbare Derivate des Chitins zu schaffen, das aus den Schalen von Krabben, Hummern und Euphausiacea oder dergl. isoliert wurde.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch Saccharidderivate mit Ureidogruppen gelöst, die gekennzeichnet sind durch 100-1% einer N-Carbamoyl-D-glucosamin-Einheit, 0-90% einer D-Glucosamin-Einheit und 0-70% einer N-Acetyl-D-glucosamin-Einheit.

Die Saccharidderivate werden erhalten, indem man die Aminogruppe des Chitosans oder dessen Analogem in die Carbamoylaminogruppe umwandelt. Die erfindungsgemässen Saccharidderivate mit Ureidogruppen können auf verschiedenen Gebieten verwendet werden.

Ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Saccharidderivate mit Ureidogruppen ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Carbamoylierung der Aminogruppe des Chitosans oder seines Analogons mit einer Verbindung durchführt, die aus der Gruppe Cyansäure, Isocyanäure und Salzen derselben und Harnstoff, Biuret und Triuret, welche beim Erhitzen Isocyanäure bilden, gewählt ist. Bei Chitosan oder dessen Analogon handelt es sich dabei um ein Hydrolyseprodukt von Chitin.

Der Grad der Deacetylierung und der Grad der Polymerisation des Chitosans oder seines Analogens sind nicht kritisch. Es kann irgendein Chitosan-Analoges verwendet werden. Vorzugsweise werden solche Chitosananaloge eingesetzt, bei denen der Grad der Deacetylierung in einem Bereich von 100 bis 30%, vorzugsweise etwa 80%, liegt und wobei eine wässrige Lösung mit einer Konzentration von 1% Chitosan und 1% Essigsäure eine Viskosität in einem Bereich von 10 bis 2000 cP aufweist. Bei der Carbamoylierung kann eine der Säuren eingesetzt werden, die Chitosane auflösen oder in hohem Ausmass zu quellen vermögen, wie z.B. organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Brenztraubensäure und Milchsäure, und anorganische Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure. Vorzugsweise und mit den besten Ergebnissen wird Essigsäure eingesetzt.

Die vorliegende Erfindung ist durch eine Carbamoylierung gekennzeichnet. Als Mittel für diese Reaktion können Cyansäure, Isocyanäure oder Salze derselben, wie die Natrium- oder Kaliumsalze; oder Harnstoff, Biuret oder Triuret, das in Isocyanäure durch Erhitzen überführt wird, eingesetzt werden. Vorzugsweise wird Natriumisocyanat verwendet.

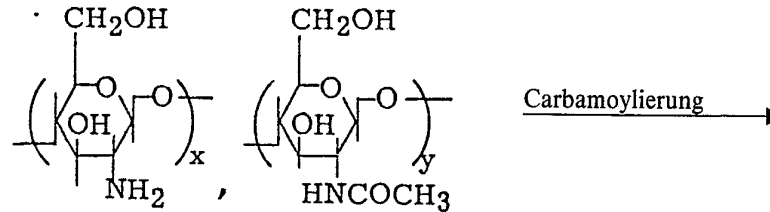
Die erfindungsgemässen Saccharidderivate mit Ureidogruppen können wie folgt hergestellt werden. Das Chitosan oder sein Analogon wird in Wasser dispergiert und in einem Molverhältnis von 0,1 bis 5, vorzugsweise etwa 1,2, bezogen auf die Aminogruppe des Chitosans oder seines Analogens, mit einer Säure versetzt, um eine wässrige Lösung des Säuresalzes von Chitosan oder dessen Analogens herzustellen. Das Carbamoylierungsmittel wird in einem Molverhältnis von 0,01 bis 5, bezogen auf die Aminogruppe des Chitosans oder dessen Analogens, zu der Lösung gegeben, und die Mischung wird 5 Minuten bis 24 Stunden bei 0 bis 100°C gerührt. Nach einer bestimmten Zeit wird der pH der Reaktionsmischung gemessen. Wenn der pH der Reaktionsmischung unter 8 liegt, wird der pH der Reaktionsmischung durch Zugabe einer Base, z.B. eines Alkalimetallcarbonats, wie Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, oder eines Alkalimetallhydroxids, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid oder Ammoniumhydroxid, auf einen pH von über 8, vorzugsweise etwa 9, eingestellt.

Das bei den oben beschriebenen Verfahren gebildete Präzipitat wird durch Filtration abgetrennt und gewaschen und getrocknet, um die angestrebte Verbindung zu erhalten. Falls die angestrebte Verbindung in Form eines Pulvers erhalten werden soll, wird das Produkt zunächst mit Wasser gewaschen, anschliessend mit einem Alkohol, wie Methanol, Äthanol und Isopropanol, vorzugsweise Methanol, gewa-

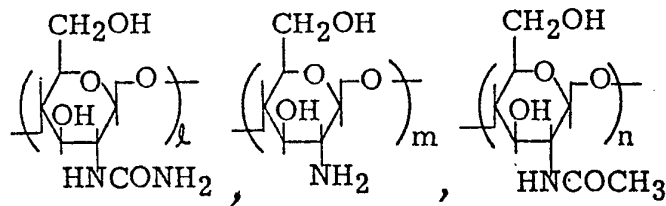
schen und schliesslich mit einem Keton, wie Aceton, Methyläthylketon, insbesondere Aceton, gewaschen. Daraufhin wird das Produkt getrocknet und man erhält die angestrebte Verbindung eines Pulvers.

5

Die erfindungsgemässe Umsetzung kann durch folgende Reaktionsgleichung dargestellt werden.



Chitosan oder dessen Analogon



N-Carbamoyl-
D-glucosamin-
Einheit

D-Glucosamin-
Einheit

N-Acetyl-C-
glucosamin-
Einheit

Die Gehalte an N-Carbamoyl-D-glucosamin-Einheit, D-Glucosamin-Einheit und N-Acetyl-D-glucosamin-Einheit werden durch l, m und n angegeben, wobei n durch den Grad der restlichen Acetylgruppen im Chitosan oder seinem Analogon gegeben ist und l und m durch die Wahl der Carbamoylierungsbedingungen eingestellt werden können. Das resultierende Produkt fällt als graublau Masse oder weisses Pulver an und ist in Wasser, in einem organischen Lösungsmittel und/oder einer Base unlöslich. Die Löslichkeit des Produktes in einer Säure hängt von dem Grad der Carbamoylierung ab. Einzelheiten werden in den nachfolgenden Beispielen erläutert.

So sind beispielsweise die durch Ausführung der Carbamoylierung im Anschluss an die Präzipitation erhaltenen Produkte (Beispiele 1 bis 3) in einer verdünnten Säure unlöslich, obwohl sie wie auch Chitin in konz. Chlorwasserstoffsäure löslich sind. Das Infrarotspektrum des Produktes weist bei 1660 cm^{-1} eine starke Absorption auf, die durch die C=O-Gruppe des substituierten Harnstoffs bewirkt wird. Abgesehen von dieser Bande sind die anderen Absorptionen die gleichen wie bei dem Infrarotspektrum von Chitin. Die genannte Absorption beweist das Vorliegen der N-Carbamoyl-D-glucosamin-Einheit. In der Nähe von 1700 cm^{-1} wird keine Absorptionsbande beobachtet. Diese Tatsache beweist, dass keine Carbamoylierung der Hydroxylgruppe des Chitosans stattgefunden hat. Durch eine Röntgenanalyse wird ausserdem nachgewiesen, dass das Produkt in kristalliner Form vorliegt. Das Beugungsmuster des Produktes unterscheidet sich eindeutig von dem des Chitosans, ist jedoch ähnlich dem Beugungsmuster von Chitin. Aus dieser Tatsache wird auf die Ähnlichkeit der chemischen Struktur des N-Carbamoyl-D-glucosamins mit der des N-Acetyl-D-glucosamins und der des durch Carbamoylierung erhaltenen Produktes geschlossen. Die Elementaranalyse des Produktes ergibt 80% der N-Carbamoyl-D-glucosamin-Einheit und 20% N-Acetyl-D-glucosamin, was dem berechneten Gehalt unter der Annahme entspricht, dass keine D-Glucosamin-Einheit

vorliegt. (Bei dem Ausgangsmaterial Chitosan lagen etwa 80 bis 85% Deacetylierung vor.)

Nach der durch die Carbamoylierung bewirkten Präzipitation, d.h. nach der Carbamoylierung der meisten der Aminogruppen, wird das Carbamoylierungsmittel im Überschuss zugegeben und die mögliche Carbamoylierung der Hydroxylgruppe untersucht. Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Werte sind jedoch im wesentlichen die gleichen wie bei dem zuvor erhaltenen Produkt, und im Infrarotspektrum tritt keine Änderung auf. Damit wird bestätigt, dass keine Carbamoylierung der Hydroxylgruppe bewirkt wird (Beispiel 2).

Die oben erwähnte Tatsache beweist, dass gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren die Carbamoylierungsreaktion lediglich im wesentlichen alle Aminogruppen des Chitosans betrifft und dass diese Reaktion selektiv durchgeführt werden kann, ohne eine Blockierung von Hydroxylgruppen zu bewirken. Voraussetzung für diese Selektivität ist der Reaktivitätsunterschied zwischen der Aminogruppe und der Hydroxylgruppe.

Das Produkt, welches andererseits durch Zugabe einer Base zum Einstellen des pH-Werts der Reaktionsmischung auf 9 während der Carbamoylierung und Abtrennen des Präzipitats erhalten wurde, quillt in Wasser und löst sich in einer verdünnten Säure, wie einem Lösungsmittel für Chitosan, auf (Beispiel 4). Das Infrarotspektrum des Produktes weist bei 1660 cm^{-1} und 1560 cm^{-1} Absorption auf und unterscheidet sich nicht von dem Infrarotspektrum des vorstehend beschriebenen Produktes, mit der Ausnahme, dass die Intensität der Absorption schwach ist. Des weiteren wird belegt, dass gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren die Gehalte an N-Carbamoyl-D-glucosamin-Einheiten und D-Glucosamin-Einheiten beliebig variiert werden können. Der Gehalt an der N-Acetyl-D-glucosamin-Einheit kann durch Auswahl des Deacetylierungsgrades bei dem Ausgangsmaterial Chitosan eingestellt werden (Beispiel 5 und 6).

Bei der Umsetzung des Chitosans oder dessen Analogon mit der Isocyanäure usw. kann die angestrebte Verbindung

entweder durch die oben erwähnte direkte Umsetzung beider Komponenten oder dadurch erhalten werden, dass man eine oder beide der Komponenten in der Weise einstellt, dass die angestrebte Verbindung in einer gewünschten Form erhalten wird. Gegebenenfalls kann man weitere Mengen der Komponenten einsetzen und die Reaktionsmischung unter geeigneten Reaktionsbedingungen umsetzen. Die bei der Umsetzung resultierende N-Carbamoyl-D-glucosamin-Einheit wird als 2-Ureido-2-deoxy-D-glucose bezeichnet und stellt ein Glucose-Harnstoff-Derivat dar. Das Polymere mit der genannten Einheit wird als Saccharidderivat mit Ureidogruppen bezeichnet. Wie das als Ausgangsmaterial verwendete Chitin wird auch das Produkt leicht von Mikroorganismen zersetzt.

Die erfindungsgemässen Saccharidderivate mit Ureidogruppen können zur Herstellung von Filmen und Garnen, als Klebstoff, Bindemittel, Veredlungsmittel, Beschichtungsmittel, Bodenverbesserungsmittel, Beschichtungsmaterial für Düngemittel, als in Wasser quellbares Material und Wasserabsorptionsmittel oder dergl. verwendet werden. Dabei wird die Löslichkeit, die Kristallisierbarkeit, die Bioabbaubarkeit oder eine besondere Reaktionsweise der erfindungsgemässen Saccharidderivate mit Ureidogruppen ausgenutzt. Die besondere Reaktionsweise der Verbindungen hat ihre Ursache in der einzigartigen Reaktivität der Aminogruppe des Ureidorests, die sich von anderen Aminogruppen unterscheidet. Die Verwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemässen Saccharidderivate mit Ureidogruppen sind nicht auf die genannten Verwendungsmöglichkeiten beschränkt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert. Bei den Beispielen sind Prozent- und Teile-Angaben durch das Gewicht ausgedrückt, und der Deacetylierungsgrad des Chitosans, das in den Beispielen 1 bis 4 verwendet wird, liegt in einem Bereich von 80 bis 85%.

Beispiel 1

In 100 Gew.-Teilen entsalztem Wasser werden 0,8 Gew.-Teile Chitosan dispergiert. Man gibt 1,2 Gew.-Teile Essigsäure zu und rührt die Mischung 10 min bei 19°C, um das Chitosan vollständig aufzulösen. Daraufhin werden zu der Lösung 1,2 Gew.-Teile Natriumisocyanat gegeben. Die Umsetzung wird 8,5 h bei 19°C durchgeführt und der pH der Reaktionsmischung wird mit einer wässrigen Natriumcarbonatlösung auf 9 eingestellt. Das Präzipitat wird durch Filtration abgetrennt und mit Wasser, dann mit Methanol und anschliessend mit Aceton gewaschen und getrocknet, um das Produkt zu erhalten (Ausbeute 0,9 Gew.-Teile). Das durch die Carbamoylierung erhaltene Produkt ist ein weisses Pulver, das in Wasser, den meisten organischen Lösungsmitteln oder einer Base unlöslich ist. Das Produkt ist auch in Säuren, mit Ausnahme von konz. Chlorwasserstoffsäure, unlöslich.

In Tabelle 1 ist das Infrarotspektrum des Produkts dargestellt. Tabelle 2 zeigt als Vergleich das Infrarotspektrum von Chitosan. Das Infrarotspektrum des durch die Carbamoylierung erhaltenen Produkts weist bei 1660 und 1560 cm⁻¹ starke Absorptionen der Ureidogruppe auf. Im Infrarotspektrum von Chitosan werden diese Absorptionsbanden nicht beobachtet. Das Röntgenbeugungsmuster des Produktes unterscheidet sich eindeutig von dem des Chitosans, ist jedoch ähnlich dem des Chitins. Die Elementaranalyse des Produktes ergab folgende Werte: N 12,10%, C 37,59% und H 5,51%. Das entspricht im wesentlichen dem berechneten Wert für eine Verbindung, die 20% N-Acetyl-D-glucosamin-Einheiten und 80% N-Carbamoyl-D-glucosamin-Einheiten aufweist (N 12,37%, C 42,39%, H 5,99%). Die genannten Ergebnisse belegen die Struktur des Produktes.

Eine durch Zugabe von Natriumisocyanat zu der wässrigen Lösung von Chitosanacetat erhaltene, gemischte Lösung wird auf eine Glasplatte gegossen und 9 h bei 19°C bei vermindertem Druck gehalten, um einen Film herzustellen. Der Film wird von der Glasplatte abgezogen, in eine wässrige Natriumcarbonatlösung eingetaucht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der resultierende Film löst sich in konz. Chlorwasserstoffsäure auf, ist jedoch in einer verdünnten Essigsäure unlöslich. Das Infrarotspektrum des Films ist im wesentlichen das gleiche wie das des Produktes, dessen Spektrum in Tabelle 1 gezeigt ist. Der Film ist bioabbaubar und weist keine toxischen Eigenschaften auf und ist daher für wegwerfbare Filme geeignet.

Beispiel 2

Gemäss dem Verfahren von Beispiel 1 wird die wässrige Lösung des Chitosanacetats hergestellt. 1,2 Gew.-Teile Natriumisocyanat werden zu der Lösung gegeben und die Mischung 30 min bei 20°C gerührt. Daraufhin erhitzt man während 1 h und 15 min auf 70°C. Die Lösung wird dann mit 0,6 Gew.-Teilen Essigsäure und 0,8 Gew.-Teilen Natriumisocyanat versetzt und die Mischung 7 h bei 80°C gerührt. Das Präzipitat wird gemäss Beispiel 1 abgetrennt, gewaschen und getrocknet (Ausbeute 0,9 Gew.-Teile). Das Produkt weist die gleiche Löslichkeit wie das Produkt von Beispiel 1 auf. Das Infrarotspektrum des Produktes ist im wesentlichen das gleiche wie das in Tabelle 1 gezeigte. Das Röntgenbeugungsmuster ist im wesentlichen das gleiche wie das in Tabelle 3 dargestellte. Die Elementaranalyse des Produktes ergab folgende Werte, die im wesentlichen die gleichen sind, wie die für das Beispiel 1 erhaltenen: N 12,24%, C 37,47%, H 5,62%. Diese Ergebnisse beweisen, dass bei der Hydroxylgruppe des Chitosan keine Carbamoylierung eingetreten ist.

Beispiel 3

1,5 Gew.-Teile 35%ige Chlorwasserstoffsäure werden mit 40 Gew.-Teilen Wasser verdünnt und mit 1,6 Gew.-Teilen Chitosan versetzt. Die Mischung wird 1 h bei 22°C gerührt, um das Chitosan aufzulösen. Anschliessend gibt man 0,7 Gew.-Teile Natriumisocyanat zu und setzt die Mischung 3 h bei 25°C um. Die Reaktionsmischung wird mit 60 Gew.-Teilen Wasser verdünnt und der pH der Reaktionsmischung wird mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung auf pH 9 eingestellt, wobei ein Präzipitat gebildet wird. Das Präzipitat wird gemäss Beispiel 1 gewaschen und getrocknet (Ausbeute 1,5 Gew.-Teile). Das Produkt ist ein weisses Pulver, das in verdünnter Essigsäure gequollen wird, sich jedoch nicht darin auflöst. Das Infrarotspektrum des Produktes ist im wesentlichen das gleiche wie das in Tabelle 1 gezeigte, obwohl die Intensitäten der Absorption bei 1660 und 1560 cm⁻¹ schwächer sind als die in Tabelle 1 aufgeführten. Das Saccharidderivat mit Ureidogruppen, das gemäss diesem Verfahren erhalten wurde, wird als Bindemittel eingesetzt, um ein Vliesmaterial aus Pulpefasern herzustellen. Das Vliesmaterial wird leicht zersetzt und ist damit als Wegwerferzeugnis geeignet.

Beispiel 4

Gemäss dem Verfahren von Beispiel 1 wird eine wässrige Lösung von Chitosanacetat hergestellt. Zu der Lösung gibt man 1,2 Gew.-Teile Natriumisocyanat und rührt die Mischung 45 min bei 25°C. Daraufhin wird der pH der Reaktionsmischung mit einer wässrigen Natriumcarbonatlösung auf 9 eingestellt, wobei ein Präzipitat gebildet wird. Die Mischung wird weitere 5 min gerührt. Dann wird das Präzipitat abgetrennt und gemäss Beispiel 1 getrocknet. Das Produkt ist ein weisses Pulver, das sich leicht in einer wässrigen Essigsäurelösung auflöst. Das Infrarotspektrum des Pro-

dukts weist Absorptionen bei 1660 und 1560 cm^{-1} auf, jedoch sind die Intensitäten der Absorptionen schwächer als die bei Beispiel 3. Eine essigsäure Lösung des bei dem genannten Verfahren erhaltenen Saccharidderivats mit Ureidogruppen wird zu einer Gipsaufschlammung gegeben, um die in eine Form gegossene Mischung zu verfestigen. Das geformte Produkt weist eine grössere Festigkeit auf als ein Gipsprodukt, dem das genannte Additiv nicht zugesetzt wurde. Aus dieser Tatsache geht hervor, dass das erfindungsgemässe Saccharidderivat als Verstärkungsmittel für Gips wirksam ist.

Beispiel 5

Aus den Schalen von *Panaeus* (Hummer) wird Chitinpulver nach dem Hackman-Verfahren, das von R. H. Hackman, *Australian J. Bio. Sci.*, 7, 168 (1954), beschrieben wird, isoliert. In 400 Gew.-Teilen einer 40%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung werden 5 Gew.-Teile des Chitinpulvers [100 bis 200 Maschen/2,5 cm (Taylor)] dispergiert. Die Mischung wird 3 h unter Stickstoffgas bei 130°C erhitzt. Das Produkt wird durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält Chitosan mit einem Deacetylierungsgrad von 95%. Gemäss dem Verfahren von Beispiel 1 wird die Carbamoylierung des Chitosans durchgeführt. Das Produkt löst sich in konz. Chlorwasserstoffsäure, ist jedoch in verdünnten Säuren unlöslich. Das Infrarotspektrum des Produktes ist im wesentlichen das gleiche wie das in Tabelle 1 gezeigte. Das Röntgenbeugungsmuster des Produktes ist im wesentlichen das gleiche wie das in Tabelle 3 gezeigte.

Das Chitosan, Essigsäure, Natriumisocyanat und Wasser werden in den in Beispiel 1 angegebenen Verhältnissen vermischt. In die gemischte Lösung wird ein Filterpapier eingetaucht und 9 h bei 19°C aufbewahrt. Anschliessend wird das Papier mit Wasser, mit Methanol und mit Aceton gewaschen und getrocknet. Das behandelte Filterpapier wies, verglichen mit einem nichtbehandelten Filterpapier, eine verbesserte Festigkeit und geringere Tintenflekbildung auf. Das erfindungsgemässe Saccharidderivat mit Ureidogruppen, das bei dem genannten Verfahren erhalten wird, ist daher als Klassifizierungsmittel für Papier geeignet.

Beispiel 6

In 75 Gew.-Teilen 40%iger wässriger Natriumhydroxidlösung werden 3 Gew.-Teile des nach dem Verfahren von Beispiel 5 erhaltenen Chitinpulvers dispergiert und 3 h bei 25°C gehalten. Anschliessend gibt man 225 Gew.-Teile Eis zu und rührt die Mischung, um eine homogene, alkalische, wässrige Lösung von Alkalichitin herzustellen. (Durch Neutralisation der genannten alkalischen, wässrigen Lösung von Alkalichitin mit Chlorwasserstoffsäure und anschliessendes Abtrennen wird ein Deacetylierungsgrad von 32% bei dem Chitin erreicht.) Nachdem man 80 Gew.-Teile der alkalischen, wässrigen Lösung von Alkalichitin mit Chlorwasser-

stoffsäure neutralisiert hat, gibt man 0,7 Gew.-Teile einer 35%igen Chlorwasserstoffsäure zu und rührt die Mischung 10 min. Dann gibt man 0,5 Gew.-Teile Natriumisocyanat zu und setzt die Mischung 24 h bei 4°C um. Der pH der Reaktionsmischung wird mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung auf 9 eingestellt. Das Präzipitat wird durch Filtration abgetrennt und mit Wasser, mit Methanol und dann mit Aceton gewaschen und getrocknet (Ausbeute 0,8 Gew.-Teile).

Das Produkt wird als weisses, faserförmiges Material erhalten. Es ist in konz. Chlorwasserstoffsäure löslich, jedoch in verdünnten Säuren unlöslich. Das Produkt ist als Bodenverbesserungsmittel geeignet.

Tabelle 1

15 IR-Spektrum des Carbamoylchitosans
(1000 cm^{-1} ~ 1700 cm^{-1})

Peak	Intensität
20 1660	sehr stark
1560	sehr stark
1420	Schulter
1380	mässig
1320	schwach
25 1260	sehr schwach
1210	sehr schwach
1160	stark
1120	sehr stark
1080	sehr stark
30 1040	sehr stark

Tabelle 2

35 IR-Spektrum des Chitosans
(1000 cm^{-1} ~ 1700 cm^{-1})

1640	schwach
1600	schwach
1420	schwach
40 1380	mässig
1320	schwach
1260	sehr schwach
1205	sehr schwach
1160	stark
45 1080	sehr stark
1030	sehr stark

Tabelle 3

50 Röntgenbeugung des Carbamoylchitosans

Peak	20 (°) = 9,7, 12,7, 19,7, 26,3.
------	---------------------------------