

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 438443 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **438443**

(22) Data zgłoszenia: **2021.07.12**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.01.16 BUP 03/2023**

(51) MKP:

C08G 65/28 (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM.
IGNACEGO ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL**

(72) Twórca(-y):

**JACEK LUBCZAK, Rzeszów, PL
ANNA MARIA STRZAŁKA, Gumniska, PL**

(74) Pełnomocnik:

Ilona Szuba, Rzeszów, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli, który prowadzi się tak, że w reaktorze umieszcza się od 60 do 100 cz. wag. glicydotu, od 50 do 100 cz. wag. glicerolu oraz 8 cz. wag. chitozanu. Następnie zawartość reaktora miesza się i w ciągu 2 godzin ogrzewa do temperatury wynoszącej 150°C, w której występuje efekt egzotermiczny, przy czym mieszaninę chłodzi się tak, aby temperatura reakcji wynosiła co najwyżej 190°C i mieszaninę utrzymuje się w tej temperaturze do czasu ustąpienia efektu egzotermicznego. Mieszaninę chłodzi się do temperatury 180°C i utrzymuje się ją w tej temperaturze przez 1 godzinę, po czym mieszaninę chłodzi się do temperatury 100°C, a następnie wprowadza się do niej od 75 do 250 g węgla etylenu oraz od 0,1 do 2% wag. węgla potasu w stosunku do masy pozostałych składników i mieszaninę ogrzewa się do temperatury od 150 do 170°C, a następnie utrzymuje się ją w tej temperaturze do czasu zakończenia reakcji.

Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wielofunkcyjnych, przyjaznych ekologicznie polioli, znajdujących zastosowanie w produkcji poliuretanów, zwłaszcza sztywnych pianek poliuretanowych.

Stały wzrost produkcji pianek poliuretanowych przyczynia się do wzrostu ilości odpadów komunalnych, stanowiących zagrożenie dla środowiska naturalnego. Pojawiają się również problemy z ich utylizacją. Dlatego coraz częściej poszukiwane są sposoby eliminacji odpadów ze środowiska, zwłaszcza poprzez wykorzystanie recyklingu lub kontrolowanego spalania. Jednym ze znanych sposobów zmniejszania zanieczyszczenia środowiska odpadami poliuretanowymi jest możliwość ich biodegradacji, a przez to poszukiwane są biodegradowalne i przyjazne ekologicznie surowce stosowane do ich wytwarzania. Znanym przykładem takich surowców są poliole oparte na surowcach naturalnych, zwłaszcza na skrobi i celulozie. Do podobnej do nich grupy surowców należy chitozan, który uzyskiwany jest w prosty sposób z chityny, stanowiącej budulec szkieletu skorupiaków i owadów. Chitozan jest ponadto składnikiem ścian komórkowych niektórych grzybów i obejmuje on grupę polimerów o różnej masie cząsteczkowej, różnym stopniu deacetylacji, a także o różnej dystrybucji obu podjednostek w obrębie pojedynczego łańcucha, na co wpływ mają warunki prowadzenia procesu N-deacetylacji. Stopień deacetylacji komercyjnie dostępnych preparatów chitozanu zawiera się w zakresie

od 70 do 95%, zaś masa cząsteczkowa tych polimerów wynosi od 10000 do 100000 u. Chitozan, z uwagi na swoje właściwości, stosowany jest zwłaszcza w inżynierii tkankowej, w produkcji leków, suplementów diety, kosmetyków, w uprawie roślin oraz procesach ochrony środowiska, takich jak procesy oczyszczania ścieków. Jest on polimerem biodegradowalnym, biokompatybilnym i charakteryzuje się on brakiem toksyczności i właściwościami antygenowymi, przez co w grupie masowo wytwarzanych polimerów naturalnych jest na drugim miejscu, za celulozą. Obecność grup funkcyjnych hydroksylowych i aminowych, daje możliwość wielu różnych modyfikacji chemicznych.

Z publikacji V. K. Mourya, N. N. Inamdar pt.: „Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore”, *Reactive & Functional Polymers*, 68, 1013-1051, 2008 znany jest sposób hydroksyalkilowania chitozanu za pomocą tlenu etylenu, tlenu propylenu i glicydotu, który został opisany pod kątem otrzymania z niego krótkołańcuchowych hydroksyalkilowych pochodnych znajdujących zastosowanie jako nośniki dla komórek i materiały przeciwdrobnoustrojowe.

Znane jest również przekształcanie chityny i chitozanu w poliole o dużej lepkości. Z publikacji Fernandes S., Freire C., Neto C. oraz Gandini A. pt.: „The bulk oxypropylation of chitin and chitosan and the characterization of the ensuing polyols”, *Green Chem.* 10, 93-97, 2008 znany jest sposób, w którym próbki chityny lub chitozanu wstępnie aktywowane są wodorotlenkiem potasu, a następnie poddawane są reakcji z nadmiarem tlenu propylenu w autoklawie. Otrzymane tym sposobem poliole mogą zostać zastosowane w syntezie poliuretanów.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku CA2119967A1 znany jest sposób hydroksyalkilowania chitozanu za pomocą tlenu propylenu poprzez reakcje w roztworach wodnych w dużym rozcieńczeniu otrzymując produkty zawierające od 40 do 70% wody. W tym znanym sposobie hydroksyalkilowanie chitozanu przebiega w roztworach wodnych, zatem polioliol przed zastosowaniem go do produkcji pianek wymagałby całkowitego usunięcia wody, a następnie starannego

usunięcia resztek wilgoci, która mogłaby być przyczyną niekontrolowanego wzrostu objętości kompozycji spienianej.

W publikacji R. Pedro, S. Pereira, F. Goycoolea, C. Schmitt i M. Neumann pt.: „Self-aggregated nanoparticles of N-dodecyl, N'-glycidyl(chitosan) as pH-responsive drug delivery systems for quercetin”, J. App. Polym. Sci., 135, 45678, 2018 zostało opisane prowadzenie reakcji chitozanu z glicydołem a następnie z aldehydem dodecyłowym w kierunku uzyskania produktu do kapsułkowania kwercetyny w celu przedłużonego uwalniania leku przy leczeniu nowotworu. Te znane sposoby hydroksyalkilowania chitozanu nie są jednak przeznaczone do otrzymywania polioli chitozanowych ze względu na stan skupienia otrzymywanego produktu oraz jego modyfikację aldehydem. Poliole uzyskiwane w reakcjach chitozanu z tlenkiem propylenu w obecności wodorotlenku potasu wymagają zastosowania do ich otrzymywania oksiranów, które są związkami niskowrzącymi, toksycznymi, łatwopalnymi oraz tworzącymi z powietrzem mieszaniny wybuchowe oraz wykazującymi właściwości kancerogenne, zaś ich niska temperatura wrzenia wymaga zastosowania reaktorów ciśnieniowych. Zastosowany, w funkcji katalizatora, wodorotlenek potasu, pozostaje w polioli i podczas otrzymywania pianek poliuretanowych wpływa niekorzystnie na ich właściwości użytkowe, głównie chłonność wody i degradację pianek w podwyższonej temperaturze.

Nie są znane sposoby otrzymywania biodegradowalnych polioli opartych na chitozanie.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego sposobu wytwarzania wielofunkcyjnych polioli opartych na chitozanie.

Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w reaktorze umieszcza się od 60 do 100 cz. wag. glicydolu, od 50 do 100 cz. wag. glicerolu oraz 8 cz. wag. chitozanu, a następnie zawartość reaktora miesza się i ogrzewa się powoli, w ciągu 2 godzin, do temperatury wynoszącej 150°C, w której występuje efekt egzotermiczny, podczas którego mieszaninę chłodzi się tak, aby temperatura reakcji wynosiła co najwyżej

190°C i mieszaninę utrzymuje się w tej temperaturze do czasu ustąpienia efektu egzotermicznego, a następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury 180°C i utrzymuje się ją w tej temperaturze przez 1 godzinę, po czym mieszaninę chłodzi się do temperatury 100°C, a następnie wprowadza się do niej od 75 do 250 g węgla etylenu oraz od 0,1 do 2% wag. węgla potasu w stosunku do masy pozostałych składników i mieszaninę ogrzewa się do temperatury od 150 do 170°C, a następnie utrzymuje się ją w tej temperaturze do czasu zakończenia reakcji.

Korzystnie chitozan stosuje się o masie cząsteczkowej wynoszącej co najwyżej 150 000 u.

Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli, według wynalazku, dzięki zastosowaniu glicydotu jako czynnika hydroksyalkilującego stosowanego w nadmiarze molowym w stosunku do merów chitozanu oraz dzięki zastosowaniu następnie węgla etylenu, umożliwia uzyskanie ciekłych polioli znajdujących zastosowanie do otrzymywania pianek poliuretanowych. Ten nowy sposób nie wymaga stosowania niskowrzących oksiranów i co za tym idzie reaktorów ciśnieniowych. Synteza polioli prowadzona jest w jednym reaktorze i nie wymaga wyodrębniania i oczyszczania półproduktu reakcji chitozanu z glicydołem przed użyciem go do reakcji z węglanem etylenu. Uzyskane tym nowym sposobem polieterole umożliwiają otrzymanie biodegradowalnych pianek poliuretanowych o zwiększonej termoodporności wytrzymujących długotrwałe działanie temperatury wynoszącej nawet 175°C, podczas gdy tradycyjne sztywne pianki poliuretanowe tracą swoje właściwości użytkowe już w temperaturze około 100°C.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach realizacji.

Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli, według wynalazku, w pierwszym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że w okrągłodennej kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne umieszcza się 4,0 g chitozanu o masie cząsteczkowej

mieszczącej się w zakresie od 3 000 do 5 000 u, 40 g glicydotu i 40 g gliceryny. Zawartość reaktora miesza się i ogrzewa się sukcesywnie do temperatury 150°C. W temperaturze 120°C obserwuje się przejściową żelatynizację mieszaniny zanikającą w trakcie dalszego ogrzewania. W temperaturze 150°C występuje efekt egzotermiczny powodujący podwyższanie temperatury reakcji. Reakcję prowadzi się do ustąpienia efektu egzotermicznego, przy czym mieszaninę chłodzi się tak, aby temperatura reakcji wynosiła co najwyżej 190°C. Następnie mieszaninę chłodzi się samoczynnie do temperatury 180°C i układ reakcyjny utrzymuje się w tej temperaturze przez 1 godzinę, do czasu zakończenia reakcji z glicydotem. Kolejno układ chłodzi się samoczynnie do temperatury 100°C i dodaje się 90 g węgla etylenu, po czym zawartość reaktora miesza się w celu rozpuszczenia półproduktu. Po uzyskaniu mieszaniny jednorodnej do kolby dodaje się 0,5 g węgla potasu jako katalizatora i układ ogrzewa się do temperatury od 150 do 155°C. Reakcję prowadzi się w tej temperaturze do czasu jej zakończenia, to jest do momentu, gdy zawartość węgla etylenu w produkcie wynosi co najwyżej 1% wag. Koniec reakcji ustala się na podstawie analitycznego oznaczenia zawartości węgla etylenu w próbce. Uzyskany po zakończeniu reakcji produkt ma postać ciemnobrązowej żywicy.

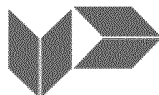
Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli, według wynalazku, w drugim przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym, z tym, że stosuje się chitozan o masie cząsteczkowej od 18 000 do 140 000 u

Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli, według wynalazku, w trzecim przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym, z tym, że stosuje się chitozan o masie cząsteczkowej mieszczącej się w zakresie od 50 000 do 150 000 u, w temperaturze 100°C do układu dodaje się 75 g węgla etylenu, zaś po uzyskaniu mieszaniny jednorodnej do kolby dodaje się 1,5 g węgla potasu jako katalizatora i układ ogrzewa się do temperatury od 155 do 160°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli, **znamienny tym, że** w reaktorze umieszcza się od 60 do 100 cz. wag. glicydolu, od 50 do 100 cz. wag. glicerolu oraz 8 cz. wag. chitozanu, a następnie zawartość reaktora miesza się i ogrzewa się powoli, w ciągu 2 godzin, do temperatury wynoszącej 150°C, w której występuje efekt egzotermiczny, podczas którego mieszaninę chłodzi się tak, aby temperatura reakcji wynosiła co najwyżej 190°C i mieszaninę utrzymuje się w tej temperaturze do czasu ustąpienia efektu egzotermicznego, a następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury 180°C i utrzymuje się ją w tej temperaturze przez 1 godzinę, po czym mieszaninę chłodzi się do temperatury 100°C, a następnie wprowadza się do niej od 75 do 250 g węgla etylenu oraz od 0,1 do 2% wag. węgla potasu w stosunku do masy pozostałych składników i mieszaninę ogrzewa się do temperatury od 150 do 170°C, a następnie utrzymuje się ją w tej temperaturze do czasu zakończenia reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym, że** stosuje się chitozan o masie cząsteczkowej wynoszącej co najwyżej 150 000 u.


SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.438443

Klasyfikacja zgłoszenia: C08G65/28 (2006.01)		
Poszukiwania prowadzone w klasach: C08G		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, bazy UPRP, Esp@cenet, Google Scholar		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	R. Lubczak, D. Szczęch, J. Lubczak, Polymer Bulletin vol. 77, 5725–5751 (2020), "From starch to oligoetherols and polyurethane foams"	1-2
A	PL431503 A1 (POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL), 19.04.2021r.	1-2
A	Ping Zhang, Moyuan Cao, International Journal of Biological Macromolecules, 65 (2014) 21–27, "Preparation of a novel organo-soluble chitosan grafted polycaprolactone copolymer for drug delivery"	1-2
E, A	PL432800 A1 (POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL), 09.08.2021r.	1-2
<input type="checkbox"/> Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
<p>A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.</p>		

Sprawozdanie wykonał/-a: Marzena Ulanowska

data 12.10.2021r.

Ekspert

 /-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/
 Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 12.07.2021r.