

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245820 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441600**

(22) Data zgłoszenia: **2022.06.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.03 BUP 01/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.10.14 WUP 42/2024**

(51) MKP:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 5/08 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

B65D 65/38 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**WERONIKA JANIĆ, Urbanowice, PL
KERSTIN LEDNIEWSKA, Dziergowice, PL
HANNA NOSAL-KOVALENKO, Steblów, PL
JOLANTA GRITNER, Ujazd, PL
GABRIELA DUDEK, Rybnik, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Wojtala, Kędzierzyn-Koźle, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie chitozanu

PL 245820 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie chitozanu do zastosowania w przemyśle opakowaniowym przy produkcji opakowań jedнокrotnego użytku.

Znany jest sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie polimerów pochodzenia naturalnego zawierającej chitozan, aktywny ekstrakt, kwas, wodę i plastyfikator. Folię otrzymuje się metodą wylewania z roztworu (tzw. casting method). Niezbędnym składnikiem aktywnej folii na bazie chitozanu jest plastyfikator. Funkcję taką pełnią gliceryna, sorbitol, ksylitol czy woda. Plastyfikatory te wykazują dobre właściwości uplastyczniające, ale w czasie użytkowania ich efektywność maleje. Istotnym czynnikiem jest też zachowanie odpowiednich warunków, takich jak temperatura, czas i szybkość mieszania, stosownie do składu.

Twórcy CN109735115 opisują sposób uzyskania filmu, który można bezpośrednio nanosić na owoce lub wykorzystać do wytworzenia folii opakowaniowej dla żywności. Przygotowuje się go przez zmieszanie wodnego roztworu żelatyny z glicerolem stosowanym w roli plastyfikatora z kwaśnym roztworem chitozanu i ekstraktem chmielu. Także w CN103951854 proponuje się zastosowanie glicerolu w roli plastyfikatora w procesie przygotowania kompozytowej membrany do pakowania w oparciu o roztwór chitozanu i ekstrakt łopianowy.

Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie chitozanu opisano w publikacji Soares, J.M.A.; da Silva Junior, E.D.; Oliveira de Veras, B.; Yara, R.; de Albuquerque, P.B.S.; de Souza, M.P. Active Biodegradable Film Based on Chitosan and Cenostigma Nordestinum Extracts for Use in the Food Industry. *J. Polym. Environ.* 2022, 30, 217–231, doi:10.1007/s10924-021-02192-5. 1 g chitozanu rozpuszczano w 100 ml kwasu octowego (1%, v/v) mieszając go mieszadłem magnetycznym z prędkością 200 obr./min przez 16 h w temperaturze pokojowej (25°C). Do roztworu dodawano sorbitol (0,3% w/v) i mieszano przez kolejne 2 h. Następnie do roztworu dodawano ekstrakt o właściwościach antybakteryjnych (ekstrakt z liści i kory rośliny *Cenostigma nordestinum*) w ilości 10, 20, i 30 mg ekstraktu na 1 g chitozanu i mieszano przez kolejne 2 h. Filmy otrzymano metodą wylewania z roztworu, wylewając otrzymaną mieszaninę na szalkę Petriego i suszono w suszarce z obiegiem powietrza w temperaturze 50°C przez 8 h.

Sorbitol wykorzystali również twórcy wynalazku opisanego w CN 111616215 przeznaczonego do otrzymania folii powłokowej utrzymującej świeżość owoców cytrusowych. Powłokę uzyskuje się powlekać oczyszczone owoce roztworem zawierającym dwa składniki. Pierwszy tworzy się przez zmieszanie w wodzie destylowanej 1%–5% chitozanu o niskiej masie cząsteczkowej, 2%–10% ekstraktów roślinnych, 0,5%–2% sorbitolu. Drugi składnik stanowi wodny roztwór 0,5%–3% chitozanu o wysokiej masie cząsteczkowej, 0,1%–2% kwasu cytrynowego, 0,2%–3% ekstraktu propolisu.

Próby zastosowania sorbitolu i poli(tlenku etylenu) w roli plastyfikatora chitozanu zostały podjęte przez autorów publikacji Srinivasa P.C.; Ramesh M.N.; Tharanathan R.N. Effect of Plasticizers and Fatty Acids on Mechanical and Permeability Characteristics of Chitosan Films. *Food Hydrocoll.* 2007, 21, 1113–1122, doi:10.1016/j.foodhyd.2006.08.005.

Z kolei w artykule Leceta I.; Peñalba M.; Arana P.; Guerrero P.; de la Caba K. Ageing of Chitosan Films: Effect of Storage Time on Structure and Optical, Barrier and Mechanical Properties. *Eur. Polym. J.* 2015, 66, 170–179, doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.02.015. opisano badania starzenia się folii chitozanowych, wytworzonych z udziałem glicerolu. Ich wyniki wskazują, że właściwości wytrzymałościowe folii ulegają systematycznemu pogorszeniu w oznaczeniach prowadzonych kolejno po 15 i 30 dniach.

Stopniowy wzrost kruchości folii aktywnych na bazie chitozanu otrzymywanych znanymi w technice sposobami pozostaje nierozwiązanym problemem, który utrudnia, a w niektórych przypadkach uniemożliwia ich zastosowanie w przemyśle opakowaniowym. Dodatkowym, istotnym problemem w odniesieniu do znanych w stanie techniki folii jest ich znaczna rozpuszczalność w wodzie.

Celem wynalazku jest zatem określenie sposobu wytwarzania aktywnej folii na bazie chitozanu, który umożliwi uzyskanie folii cechującej się ograniczonymi zmianami w zakresie wydłużenia przy rozciąganiu i rozpuszczalności w czasie użytkowania nie krótszym niż 10 miesięcy.

Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie chitozanu polega na tym, że w temperaturze z zakresu od 10 do 40°C wprowadza się do naczynia kolejno:

- 1,0–5,0 cg/g chitozanu o stopniu deacetylacji od 60 do 95 cg/g i o średniej masie cząsteczkowej od 30 000 do 890 000;
- 0,25–2,5 cg/g ekstraktu kasztanowca o zawartości tanin od 70 do 85 cg/g;
- 19,0–38,0 cg/g plastyfikatora w postaci produktu estryfikacji glikolu propylenowego z:

- a) jednym kwasem karboksylowym wybranym z grupy obejmującej: kwas octowy, kwas bursztynowy, kwas oleinowy, którą prowadzi się przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu karboksylowego od 0,9:1,0 do 1,1:1,0, albo
 - b) dwoma kwasami karboksylowymi, przy czym pierwszy z kwasów karboksylowych to kwas oleinowy natomiast drugi kwas karboksylowy to kwas bursztynowy, którą prowadzi się przy stosunku molowym glikolu propylenowego do pierwszego kwasu karboksylowego i do drugiego kwasu karboksylowego odpowiednio od 1,0:0,65:0,04 do 1,0:0,85:0,4;
- a) plastyfikator zawiera sumarycznie od 30 do 90 cg/g monoestrów glikolu propylenowego i diestrów glikolu propylenowego;
- 0,5–1,5 cg/g roztworu kwasu octowego albo mlekowego o stężeniu od 80 do 99,9%;
 - 55,0–73,0 cg/g wody;

i miesza się przez 60 do 1440 minut z szybkością 200 do 400 obrotów na minutę, po czym mieszaninę homogenizuje się w temperaturze z zakresu od 10 do 50°C mieszając z szybkością 1000 do 8000 obrotów/minutę przez 5 do 12 minut, a następnie jednorodną mieszaninę wylewa się na poziomą powierzchnię i suszy uzyskując aktywną folię.

Korzystne jest, jeżeli jako plastyfikator stosuje się produkt estryfikacji glikolu propylenowego z kwasem octowym, przy czym estryfikację prowadzi się wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze od 70 do 90°C, przez 18 do 24 h, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu octowego od 0,9:1,0 do 1,1:1,0, a uzyskany plastyfikator zawiera od 50,0 do 70,0 cg/g monoocetanu glikolu propylenowego i od 7,0 do 20,0 cg/g dioctanu glikolu propylenowego.

Lepiej, gdy jako katalizator kwasowy stosuje się kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy lub kwas metanosulfonowy.

Jeszcze lepiej, gdy katalizator kwasowy stosuje się w ilości 0,1–0,5 cg/g.

Dobrze też, gdy jako plastyfikator wykorzystuje się produkt estryfikacji glikolu propylenowego z kwasem oleinowym i z kwasem bursztynowym, przy czym estryfikację glikolu propylenowego w pierwszej kolejności, prowadzi się z kwasem oleinowym wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze 110–140°C, przez 4–10 h, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego 1,0:0,71. Następnie do układu reakcyjnego wprowadza się dodatkowo od 8 do 25 cg/g kwasu bursztynowego i przez 5 do 7 h, w temperaturze 110–140°C, wobec katalizatora kwasowego prowadzi się dalszą estryfikację. Otrzymany plastyfikator zawiera od 7 do 39 cg/g monooleinianu glikolu propylenowego, od 26 do 37 cg/g dioleinianu glikolu propylenowego oraz od 11 do 17 cg/g estrów mieszanych kwasu bursztynowego i kwasu oleinowego z glikolem propylenowym.

Lepiej, gdy jako katalizator kwasowy stosuje się kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy lub kwas metanosulfonowy.

Jeszcze lepiej, gdy katalizator kwasowy stosuje się w ilości 0,1–0,5 cg/g.

Korzystnie, gdy jednorodną mieszaninę po wylaniu suszy się w temperaturze od 10 do 40°C, przez 18 do 30 h.

Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie chitozanu polega na tym, że w temperaturze z zakresu od 10 do 40°C wprowadza się do naczynia kolejno:

- 1,0–5,0 cg/g chitozanu o stopniu deacetylacji od 60 do 95 cg/g, o średniej masie cząsteczkowej od 30 000 do 890 000;
- 0,25–2,5 cg/g ekstraktu kasztanowca o zawartości tanin od 70 do 85 cg/g;
- 19,0–38,0 cg/g plastyfikatora w postaci epoksydowanego produktu estryfikacji glikolu propylenowego prowadzonej z:
 - a) kwasem oleinowym, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego od 0,9:1,0 do 1,1:1,0, albo
 - b) kwasem oleinowym oraz z kwasem bursztynowym, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego i do kwasu bursztynowego odpowiednio 1,0:0,65:0,04 do 1,0:0,85:0,4;

zaś produkt estryfikacji poddaje się następnie epoksydacji, a który to plastyfikator zawiera sumarycznie od 30 do 80 cg/g epoksydowanych monoestrów glikolu propylenowego i epoksydowanych diestrów glikolu propylenowego;

- 0,5–1,5 cg/g roztworu kwasu octowego albo mlekowego o stężeniu od 80 do 99,9%;
- 55,0–73,0 cg/g wody

i miesza się przez 60 do 1440 minut z szybkością 200 do 400 obrotów na minutę,

po czym mieszaninę homogenizuje się w temperaturze z zakresu od 10 do 50°C mieszając z szybkością 1000 do 8000 obrotów/minutę przez 5 do 12 minut, a następnie jednorodną mieszaninę wylewa się na poziomą powierzchnię i suszy uzyskując aktywną folię.

Właściwe jest, gdy w roli plastyfikatora stosuje się epoksydowany produkt estryfikacji glikolu propylenowego, przy czym w pierwszej kolejności prowadzi się estryfikację glikolu propylenowego z kwasem oleinowym wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze 110–140°C, przez 4–10 h, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego 1,0:0,71. Następnie do układu reakcyjnego wprowadza się dodatkowo od 8 do 25 cg/g kwasu bursztynowego i przez 5 do 7 h, w temperaturze 110–140°C, wobec katalizatora kwasowego prowadzi się estryfikację. Uzyskuje się mieszaninę estrów glikolu z kwasem oleinowym i z kwasem bursztynowym, którą się studzi do temperatury nie wyższej niż 70°C, po czym wprowadza się do niej 9–12 cg/g kwasu mrówkowego oraz 100–105 cg/g nadtlenu wodoru i w temperaturze 50–7°C, przez 3–6 h prowadzi się epoksydację nienasyconych wiązań pochodzących od kwasu oleinowego. Uzyskuje się plastyfikator, który zawiera od 7 do 39 cg/g epoksydowanego monooleinianu glikolu propylenowego, od 26 do 37 cg/g epoksydowanego dioleinianu glikolu propylenowego, od 11 do 17 cg/g mieszanych epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego i kwasu oleinowego z glikolem propylenowym.

Lepiej, gdy jako katalizator kwasowy stosuje się kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy lub kwas metanosulfonowy.

Jeszcze lepiej, gdy katalizator kwasowy stosuje się w ilości 0,1–0,5 cg/g.

Korzystnie, gdy jednorodną mieszaninę po wylaniu suszy się w temperaturze od 10 do 40°C, przez 18 do 30 h.

Każdy ze sposobów według wynalazku pozwala na wytworzenie aktywnej folii o dobrej stabilności, która cechuje się ograniczonymi zmianami w zakresie wydłużenia przy rozciąganiu i rozpuszczalności w czasie użytkowania nie krótszym niż 10 miesięcy, na bazie dowolnego chitozanu o wskazanych parametrach, o odmianie i źródle pochodzenia oznaczanego w literaturze symbolami: α -chitozan i β -chitozan. Ponadto tak wytworzone aktywne folie na bazie chitozanu cechują się dużo niższą rozpuszczalnością w wodzie niż dotychczas wytwarzane folie. Umożliwia to więc zastosowanie tego typu folii w miejscach narażonych na wilgoć.

Sposób wytwarzania aktywnej folii według wynalazku zilustrowano w poniższych przykładach.

Przykład 1

Plastyfikator otrzymuje się w wyniku estryfikacji glikolu propylenowego i kwasu octowego. Proces estryfikacji prowadzi się z udziałem 58,1 cg/g glikolu propylenowego firmy Chempur i 41,9 cg/g roztworu kwasu octowego firmy Avantor Performance o stężeniu 99,5–99,9%, wobec kwasu p-toluenosulfonowego, jako katalizatora, stosowanego w ilości 0,15 cg/g. Do reaktora wprowadza się glikol propylenowy, 25 cg/g założonej całkowitej ilości kwasu octowego oraz katalizator. Pozostałą ilość kwasu octowego wkrapla się w ciągu kolejnych 6 h. Proces prowadzi się w temperaturze 80°C, przy intensywnym mieszaniu (400 obr./min.) i ciągłym przedmuchu azotu. Wydzielającą się jako produkt uboczny wodę odbiera się w nasadce azeotropowej z zastosowaniem dodatku cykloheksanu. Po upływie 18 h, z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się cykloheksan. Następnie zawartość reaktora przelewa się do rozdzielacza i oczyszcza najpierw przy pomocy nasyconego roztworu NaHCO₃ (3 cg/g), a następnie dwukrotnie wodą destylowaną (3 cg/g) i wreszcie toluenem (15 cg/g). Warstwę dolną odrzuca się, natomiast resztę wody i rozpuszczalnika z warstwy górnej oddestylowuje na wyparce obrotowej pod obniżonym ciśnieniem. Uzyskuje się plastyfikator, który zawiera 2,3 cg/g kwasu octowego; 21,1 cg/g glikolu propylenowego; 67,0 cg/g monoocetanu glikolu propylenowego; 9,4 cg/g dioctanu glikolu propylenowego; 0,3 cg/g inne.

Otrzymany plastyfikator wykorzystuje się następnie do przygotowania folii. Do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 10,0°C wprowadza się:

- 1,0 cg/g chitozanu firmy Sigma-Aldrich o nazwie handlowej Chitosan 419419, o stopniu deacetylacji >75 cg/g i ciężarze cząsteczkowym 310 000–375 000;
- 0,75 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farnatan o zawartości tanin \geq 75%;
- 25,8 cg/g przygotowanego wcześniej plastyfikatora;
- 0,5 cg/g 80% roztworu kwasu octowego firmy Avantor Performance;
- 71,95 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 200 obrotów na minutę przez 60 minut.

Gotową mieszkankę homogenizuje się w temperaturze 10,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 1000 obrotów/minutę przez 5 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 2

Plastyfikator przygotowuje się według procedury opisanej w przykładzie 1, ale do syntezy używa się 53,3 cg/g glikolu propylenowego firmy Chempur i 46,8 cg/g roztworu kwasu octowego firmy Avantor Performance o stężeniu 99,5–99,9% oraz 0,25 cg/g kwasu metanosulfonowego jako katalizatora, a proces prowadzi przez 24 h. Uzyskany plastyfikator zawiera 0,3 cg/g kwasu octowego; 10,9 cg/g glikolu propylenowego; 69,8 cg/g monoocetanu glikolu propylenowego; 18,3 cg/g diocetanu glikolu propylenowego; 0,7 cg/g inne.

Następnie, do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym, w temperaturze 15,0°C wprowadza się:

- 2,0 cg/g chitozanu firmy Glentham Life Sciences Ltd o nazwie handlowej Chitosan GP8523, o stopniu deacetylacji ≥ 90 cg/g i ciężarze cząsteczkowym 250 000
- 0,5 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 35,5 cg/g przygotowanego plastyfikatora;
- 1,0 cg/g roztworu kwasu octowego firmy Avantor Performance o stężeniu 80%,
- 61,00 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 300 obrotów na minutę przez 360 minut.

Gotową mieszkankę homogenizuje się w temperaturze 20,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 2500 obrotów/minutę przez 8 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 3

Przygotowuje się plastyfikator, którym jest produkt dwuetapowej estryfikacji glikolu propylenowego z kwasem oleinowym, a następnie z kwasem bursztynowym. Etap pierwszy stanowi reakcja 27,4 cg/g glikolu propylenowego firmy Chempur i 72,6 cg/g kwasu oleinowego firmy Alfa Aesar o stężeniu 90%, prowadzona wobec kwasu siarkowego, stosowanego w ilości 0,3 cg/g jako katalizatora. Reakcję prowadzi się w temperaturze 120°C, przy intensywnym mieszaniu (400 obr./min.) i ciągłym przedmuchu azotu. Wydzielającą się jako produkt uboczny wodę odbiera się w nasadce azeotropowej z zastosowaniem dodatku toluenu. Proces prowadzi się przez 8 h, a następnie oddestylowuje toluen z mieszaniny reakcyjnej. Następnie, do układu reakcyjnego dodaje się 15,0 cg/g kwasu bursztynowego firmy Pol-Aura oraz świeżą porcję katalizatora w ilości 0,3 cg/g i dalszą reakcję prowadzi się w temperaturze 120–130°C, przy intensywnym mieszaniu (400 obr./min.) i ciągłym przedmuchu azotu. Wydzielającą się jako produkt uboczny wodę odbiera się w nasadce azeotropowej z zastosowaniem dodatku toluenu. Proces prowadzi się przez 6 h. Uzyskany plastyfikator zawiera 2,3 cg/g kwasu oleinowego; 0,4 cg/g glikolu propylenowego; 1,1 cg/g mono- i dibursztynianów glikolu propylenowego; 11,5 cg/g monooleinianu glikolu propylenowego; 33,2 cg/g dioleinianu glikolu propylenowego; 15,2 cg/g mieszanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego; 33,5 cg/g związki nietolne; 2,9 cg/g inne.

Do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 20,0°C wprowadza się:

- 3,0 cg/g chitozanu firmy Sigma-Aldrich o nazwie handlowej Chitosan 448877, o stopniu deacetylacji 75–85 cg/g i ciężarze cząsteczkowym 190 000–310 000
- 0,25 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 36,9 cg/g sporządzonego plastyfikatora
- 0,5 cg/g roztworu kwasu octowego firmy Avantor Performance o stężeniu 80%,
- 59,35 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 250 obrotów na minutę przez 720 minut.

Gotową mieszkankę homogenizuje się w temperaturze 30,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 4000 obrotów/minutę przez 9 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 4

Przygotowuje się plastyfikator według przepisu w przykładzie 3 stosując jako katalizator kwas metanosulfonowy w ilości 0,4 cg/g, a w drugim etapie, do układu reakcyjnego dodaje się 8,0 cg/g kwasu bursztynowego firmy Pol-Aura i prowadzi reakcję przez 5 h. Uzyskany plastyfikator zawiera 1,5 cg/g kwasu oleinowego; 3,5 cg/g glikolu propylenowego; 3,5 cg/g mono- i dibursztynianów glikolu propylenowego; 38,2 cg/g monooleinianu glikolu propylenowego; 36,3 cg/g dioleinianu glikolu propylenowego; 11,6 cg/g mieszanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego; 2,0 cg/g związków nietlotnych; 3,4 cg/g inne.

Następnie, do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 10,0°C wprowadza się:

- 4,0 cg/g chitozanu firmy Glentham Life Sciences Ltd o nazwie handlowej Chitosan GP8523,
- 2,0 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 37,6 cg/g przygotowanego plastyfikatora,
- 1,5 cg/g 80% roztworu kwasu mlekowego firmy Avantor Performance,
- 55,1 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 200 obrotów na minutę przez 60 minut.

Gotową mieszankę homogenizuje się w temperaturze 40,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 6500 obrotów/minutę przez 10 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 5

W trój etapowym procesie syntezy przygotowano plastyfikator w postaci epoksydowanego produktu procesu estryfikacji glikolu propylenowego najpierw z kwasem oleinowym, a następnie z kwasem bursztynowym. W pierwszym etapie prowadzi się reakcję 27,4 cg/g glikolu propylenowego firmy Chempur i 72,6 cg/g kwasu oleinowego firmy Alfa Aesar o stężeniu 90%, wobec kwasu siarkowego, jako katalizatora, stosowanego w ilości 0,25 cg/g, w temperaturze 120°C, przy intensywnym mieszaniu (400 obr./min.) i ciągłym przedmuchu azotu. Wydzielającą się jako produkt uboczny wodę odbiera się w nasadce azeotropowej z zastosowaniem dodatku toluenu. Po upływie 8 h, oddestylowuje się toluen z mieszaniny reakcyjnej. Kolejno do układu reakcyjnego wprowadza się 17,0 cg/g kwasu bursztynowego firmy Pol-Aura oraz świeżą porcję katalizatora w ilości 0,2 cg/g. Reakcję prowadzi się w temperaturze 120–130°C, przy intensywnym mieszaniu (400 obr./min.) i ciągłym przedmuchu azotu. Proces prowadzi się przez 7 h. Wydzielającą się jako produkt uboczny wodę odbiera się w nasadce azeotropowej z zastosowaniem dodatku toluenu. Uzyskaną mieszaninę estrów poddaje się epoksydacji w ten sposób, że wprowadza się do niej 11 cg/g kwasu mrówkowego o stężeniu 85% i ogrzewa do temperatury 50°C. Następnie przez 1 h wkrapla się 103 cg/g wodnego 30% roztworu nadtlenu wodoru. Czas syntezy trzeciego etapu łącznie z wkraplaniem, wynosi 4 h, a temperatura reakcji 60°C. Po zakończeniu syntezy mieszaninę poreakcyjną przelewa się do rozdzielacza i pozostawia do rozdzielenia na około 0,5 h, po czym oddziela warstwę dolną nadtlenu wodoru. Natomiast warstwę górną (organiczną) przemywa się dwukrotnie 0,1 mol/dm³ roztworem Na₂HPO₄, a następnie przemywa jeszcze dwukrotnie wodą destylowaną w ilości odpowiadającej objętości próbki, oddzielając po każdym przemyciu warstwę dolną (wodną). Z oczyszczonego produktu usuwa się wodę z zastosowaniem wyparki obrotowej, aż do uzyskania zawartości wody poniżej 0,5%. Otrzymany plastyfikator zawiera: 2,4 cg/g epoksydowanego kwasu oleinowego; 0,1 cg/g glikolu propylenowego; 0,6 cg/g mono- i dibursztynianów glikolu propylenowego; 7,3 cg/g epoksydowanego monooleinianu glikolu propylenowego; 34,9 cg/g epoksydowanego dioleinianu glikolu propylenowego; 16,2 cg/g epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego; 35,6 cg/g związków nietlotnych; 2,9 cg/g inne.

Następnie, do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym, w temperaturze 10,0°C wprowadza się:

- 5,0 cg/g chitozanu firmy Sigma-Aldrich o nazwie handlowej Chitosan 448869, o stopniu deacetylacji 75–85 cg/g i ciężarze cząsteczkowym 190 000– 310 000
- 2,50 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Szewnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 19,5 cg/g przygotowanego plastyfikatora
- 1,0 cg/g roztworu kwasu octowego firmy Avantor Performance o stężeniu 80%,
- 72,45 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 200 obrotów na minutę przez 60 minut.

Gotową mieszkankę homogenizuje się w temperaturze 50,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 8000 obrotów/minutę przez 7 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 6

Przygotowuje się plastyfikator według przepisu w przykładzie 5 stosując jako katalizator kwas p-toluenosulfonowy w ilości 0,35 cg/g, a w drugim etapie syntezy do układu reakcyjnego dodaje się 19,0 cg/g kwasu bursztynowego firmy Pol-Aura i prowadzi reakcję przez 6 h. Otrzymany plastyfikator zawiera: 8,8 cg/g epoksydowanego kwasu oleinowego; 0,4 cg/g glikolu propylenowego; 1,9 cg/g mono- i dibursztynianów glikolu propylenowego; 9,3 cg/g epoksydowanego monooleinianu glikolu propylenowego; 26,2 cg/g epoksydowanego dioleinianu glikolu propylenowego; 14,8 cg/g epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego, kwasu oleinowego i glikolu propylenowego; 36,0 cg/g związków nielotnych; 2,6 cg/g inne.

Następnie do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 10,0°C wprowadza się:

- 1,0 cg/g chitozanu firmy Glentham Life Sciences Ltd o nazwie handlowej Chitosan GP8523,
- 0,75 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 25,8 cg/g uzyskanego plastyfikatora,
- 0,5 cg/g 80% roztworu kwasu mlekowego firmy Avantor Performance,
- 71,95 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 200 obrotów na minutę przez 60 minut.

Gotową mieszkankę homogenizuje się w temperaturze 10,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 1000 obrotów/minutę przez 5 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 7 – porównawczy

Do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 10,0°C wprowadza się:

- 1,0 cg/g chitozanu firmy Sigma-Aldrich o nazwie handlowej Chitosan 448869,
- 0,75 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 25,8 cg/g gliceryny firmy Nortchem,
- 0,5 g 80% roztworu kwasu octowego firmy Avantor Performance,
- 71,95 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 200 obrotów na minutę przez 60 minut.

Gotową mieszkankę homogenizuje się w temperaturze 10,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 1000 obrotów/minutę przez 5 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Przykład 8 – porównawczy

Do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym w temperaturze 10,0°C wprowadza się:

- 1,0 cg/g chitozanu firmy Glentham Life Sciences Ltd o nazwie handlowej Chitosan GP8523,
- 0,75 cg/g ekstraktu kasztanowca firmy Tanin Sevnica o nazwie handlowej Farmatan, o zawartości tanin $\geq 75\%$,
- 25,8 cg/g sorbitolu firmy Sigma-Aldrich,
- 0,5 g 80% roztworu kwasu octowego firmy Avantor Performance,
- 71,95 cg/g wody.

Całość miesza się z szybkością 200 obrotów na minutę przez 60 minut.

Gotową mieszkankę homogenizuje się w temperaturze 10,0°C i przy szybkości obrotowej rotorów 1000 obrotów/minutę przez 5 minut, po czym wylewa się w temperaturze 15–40°C na poziomą powierzchnię i suszy przez 24 h w temperaturze 23°C.

Dla każdej z folii uzyskanych jak opisano w przykładach 1–8 dwukrotnie wykonuje się oznaczenia wybranych parametrów: najpierw bezpośrednio po wykonaniu, a następnie po upływie 10 miesięcy przechowywania w laboratorium. Uzyskane wyniki przedstawia w tabeli 1. Folie otrzymane sposobem według wynalazku (przykłady 1–6) wykazują dobrą stabilność badanych parametrów w czasie: ani wydłużenie przy zerwaniu ani rozpuszczalność w wodzie nie ulegają w przeciągu 10 miesięcy znaczącym

zmianom. W tym czasie próby przygotowane innym sposobem (przykłady 7 i 8) kruszeją, a dodatkowo drastycznie wzrasta ich rozpuszczalność w wodzie.

Tabela 1. Wyniki oznaczeń przeprowadzonych dla folii przygotowanych w przykładach 1–8

Przykład	Właściwości wyznaczone bezpośrednio po przygotowaniu folii		Właściwości folii wyznaczone po 10 miesiącach	
	ϵ_b , %	Rozpuszczalność w wodzie, %	ϵ_b , %	Rozpuszczalność w wodzie, %
1	65,64	13,22	64,48	12,93
2	72,69	12,85	76,87	15,19
3	69,64	8,51	68,61	7,51
4	46,34	-	49,84	-
5	45,47	8,71	48,93	7,81
6	59,89	9,85	72,78	7,59
7	49,86	16,74	Próbka się kruszy,	28,43
8	9,15	24,48	pomiar niemożliwy	28,49

ϵ_b - wydłużenie względne przy zerwaniu

Zastrzeżenia patentowe

- Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie chitozanu **znamienny tym**, że w temperaturze z zakresu od 10 do 40°C wprowadza się do naczynia kolejno:
 - 1,0–5,0 cg/g chitozanu o stopniu deacetylacji od 60 do 95 cg/g i o średniej masie cząsteczkowej od 30 000 do 890 000;
 - 0,25–2,5 cg/g ekstraktu kasztanowca o zawartości tanin od 70 do 85 cg/g;
 - 19,0–38,0 cg/g plastyfikatora w postaci produktu estryfikacji glikolu propylenowego z:
 - a) jednym kwasem karboksylowym wybranym z grupy obejmującej: kwas octowy, kwas bursztynowy, kwas oleinowy, którą prowadzi się przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu karboksylowego od 0,9:1,0 do 1,1:1,0, albo
 - b) dwoma kwasami karboksylowymi, przy czym pierwszy z kwasów karboksylowych to kwas oleinowy natomiast drugi kwas karboksylowy to kwas bursztynowy, którą prowadzi się przy stosunku molowym glikolu propylenowego do pierwszego kwasu karboksylowego i do drugiego kwasu karboksylowego odpowiednio od 1,0:0,65:0,04 do 1,0:0,85:0,4;

a plastyfikator zawiera sumarycznie od 30 do 90 cg/g monoestrów glikolu propylenowego i diestrów glikolu propylenowego;

 - 0,5–1,5 cg/g roztworu kwasu octowego albo mlekowego o stężeniu od 80 do 99,9%;
 - 55,0–73,0 cg/g wody;

i miesza się przez 60 do 1440 minut z szybkością 200 do 400 obrotów na minutę, po czym mieszaninę homogenizuje się w temperaturze z zakresu od 10 do 50°C mieszając z szybkością 1000 do 8000 obrotów/minutę przez 5 do 12 minut, a następnie jednorodną mieszaninę wylewa się na poziomą powierzchnię i suszy uzyskując aktywną folię.
- Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako plastyfikator stosuje się produkt estryfikacji glikolu propylenowego z kwasem octowym, przy czym estryfikację prowadzi się wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze od 70 do 90°C, przez 18 do 24 h, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu octowego od 0,9:1,0 do 1,1:1,0, a uzyskany plastyfikator zawiera od 50,0 do 70,0 cg/g monooctanu glikolu propylenowego i od 7,0 do 20,0 cg/g dioctanu glikolu propylenowego.
- Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że jako katalizator kwasowy stosuje się kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy lub kwas metanosulfonowy.
- Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że katalizator kwasowy stosuje się w ilości 0,1–0,5 cg/g.

5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako plastyfikator wykorzystuje się produkt estryfikacji glikolu propylenowego z kwasem oleinowym i z kwasem bursztynowym, przy czym estryfikację glikolu propylenowego w pierwszej kolejności, prowadzi się z kwasem oleinowym wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze 110–140°C, przez 4–10 h, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego 1,0:0,71, a następnie do układu reakcyjnego wprowadza się dodatkowo od 8 do 25 cg/g kwasu bursztynowego i przez 5 do 7 h, w temperaturze 110–140°C, wobec katalizatora kwasowego prowadzi się dalszą estryfikację, zaś otrzymany plastyfikator zawiera od 7 do 39 cg/g monooleinianu glikolu propylenowego, od 26 do 37 cg/g dioleinianu glikolu propylenowego oraz od 11 do 17 cg/g estrów mieszanych kwasu bursztynowego i kwasu oleinowego z glikolem propylenowym.
6. Sposób według zastrz. 5 **znamienny tym**, że jako katalizator kwasowy stosuje się kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy lub kwas metanosulfonowy.
7. Sposób według zastrz. 6 **znamienny tym**, że katalizator kwasowy stosuje się w ilości 0,1–0,5 cg/g.
8. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jednorodną mieszaninę po wylaniu suszy się w temperaturze od 10 do 40°C, przez 18 do 30 h.
9. Sposób wytwarzania aktywnej folii na bazie chitozanu **znamienny tym**, że w temperaturze z zakresu od 10 do 40°C wprowadza się do naczynia kolejno:
 - 1,0–5,0 cg/g chitozanu o stopniu deacetylacji od 60 do 95 cg/g, o średniej masie cząsteczkowej od 30 000 do 890 000;
 - 0,25–2,5 cg/g ekstraktu kasztanowca o zawartości tanin od 70 do 85 cg/g;
 - 19,0–38,0 cg/g plastyfikatora w postaci epoksydowanego produktu estryfikacji glikolu propylenowego prowadzonej z:
 - c) kwasem oleinowym, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego od 0,9:1,0 do 1,1:1,0, albo
 - d) kwasem oleinowym oraz z kwasem bursztynowym, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego i do kwasu bursztynowego odpowiednio 1,0:0,65:0,04 do 1,0:0,85:0,4;zaś produkt estryfikacji poddaje się następnie epoksydacji, a który to plastyfikator zawiera sumarycznie od 30 do 80 cg/g epoksydowanych monoestrów glikolu propylenowego i epoksydowanych diestrów glikolu propylenowego;
 - 0,5–1,5 cg/g roztworu kwasu octowego albo mlekowego o stężeniu od 80 do 99,9%;
 - 55,0–73,0 cg/g wodyi miesza się przez 60 do 1440 minut z szybkością 200 do 400 obrotów na minutę, po czym mieszaninę homogenizuje się w temperaturze z zakresu od 10 do 50°C mieszając z szybkością 1000 do 8000 obrotów/minutę przez 5 do 12 minut, a następnie jednorodną mieszaninę wylewa się na poziomą powierzchnię i suszy uzyskując aktywną folię.
10. Sposób według zastrz. 9 **znamienny tym**, że w roli plastyfikatora stosuje się epoksydowany produkt estryfikacji glikolu propylenowego, przy czym w pierwszej kolejności prowadzi się estryfikację glikolu propylenowego z kwasem oleinowym wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze 110–140°C, przez 4–10 h, przy stosunku molowym glikolu propylenowego do kwasu oleinowego 1,0:0,71; zaś następnie do układu reakcyjnego wprowadza się dodatkowo od 8 do 25 cg/g kwasu bursztynowego i przez 5 do 7 h, w temperaturze 110–140°C, wobec katalizatora kwasowego prowadzi się estryfikację i uzyskuje się mieszaninę estrów glikolu z kwasem oleinowym i z kwasem bursztynowym, którą się studzi do temperatury nie wyższej niż 70°C, po czym wprowadza się do niej 9–12 cg/g kwasu mrówkowego oraz 100–105 cg/g nadtlenu wodoru i w temperaturze 50–70°C, przez 3–6 h prowadzi się epoksydację nienasyconych wiązań pochodzących od kwasu oleinowego i uzyskuje się plastyfikator, który zawiera od 7 do 39 cg/g epoksydowanego monooleinianu glikolu propylenowego, od 26 do 37 cg/g epoksydowanego dioleinianu glikolu propylenowego, od 11 do 17 cg/g mieszanych epoksydowanych estrów kwasu bursztynowego i kwasu oleinowego z glikolem propylenowym.
11. Sposób według zastrz. 10 **znamienny tym**, że jako katalizator kwasowy stosuje się kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy lub kwas metanosulfonowy.
12. Sposób według zastrz. 11 **znamienny tym**, że katalizator kwasowy stosuje się w ilości 0,1–0,5 cg/g.
13. Sposób według zastrz. 9 **znamienny tym**, że jednorodną mieszaninę po wylaniu suszy się w temperaturze od 10 do 40°C, przez 18 do 30 h.