



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr -----

Int. Cl.³ C08B 37/08
C07G 3/00

Zgłoszono: 29.05.80 (P. 224615)

Pierwszeństwo -----

Zgłoszenie ogłoszono: 15.02.82

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1984



Twórcy wynalazku: Henryk Struszczyk, Graham G. Allan

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób modyfikacji chitozanu

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji chitozanu.

Znane sposoby modyfikacji chitozanu, opisane w monografii R.A.A. Muzzarelliego „Chitin”, 1977 r, polegają na zmianie struktury i budowy chemicznej polimeru za pomocą reakcji podstawienia lub tworzenia odpowiednich soli, szczególnie przy użyciu kwasów organicznych i związków biologicznie czynnych, dla których chitozan staje się nośnikiem. Zmiana struktury chemicznej tego polimeru ma na celu zwiększenie jego rozpuszczalności i nadanie odpowiednich własności biologicznie czynnych oraz zdolności do wiązania z tworzywami. Jednakże znane sposoby nie zapewniają zwiększenia jego odporności, głównie na działanie płomienia.

Sposób modyfikacji chitozanu według wynalazku polega na tym, że chitozan o wzorze ogólnym 1, poddaje się reakcji z chlorofosfazenami lub częściowo podstawionymi chlorofosfazenami o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza grupę ograniczną, zwłaszcza alkilową, hydroksylalkilową, alkoksylową, hydroksylalkoksylową, aryłową, zaś $n \geq 3$ i $2 > x \geq 0$, w organicznym medium rozpraszającym, zwłaszcza czterochloroetanie, korzystnie w obecności akceptora wydzielającego się chlorowodoru, zwłaszcza pirydyny, w temperaturze nie wyższej niż temperatura wrzenia mieszaniny reakcyjnej, w czasie nie krótszym niż 2 godziny, po czym otrzymany produkt reakcji wydziela się, korzystnie w drodze filtracji, a następnie oczyszcza przez kolejne przemywanie stosowanym medium rozpraszającym, acetonem, wodą i acetonem, po czym suszy do stałej masy.

Sposób według wynalazku polega również na tym, że w otrzymanym produkcie blokuje się pozostałe, nieprzereagowane atomy chloru za pomocą związków chemicznych posiadających grupy reaktywne zdolne do reakcji z nim, zwłaszcza aminowe, w dyspersji w nieaktywnym medium rozpraszającym, korzystnie w węglowodorach aromatycznych, zwłaszcza w benzenie, przez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w temperaturze nie wyższej niż temperatura wrzenia wprowadzonego związku chemicznego, w czasie nie krótszym niż 15 minut, po czym produkt reakcji wydziela się i oczyszcza przez filtrację, przemywa stosowanym medium rozpraszającym, acetonem i wodą, a następnie suszy się do stałej masy.

Sposób modyfikacji chitozanu za pomocą fosfazenów zawierających reaktywne atomy chloru zezwala na otrzymanie polimeru o budowie cyklomatrycowej odznaczającego się głównie wysoką odpornością na działanie płomienia, przy zachowaniu dotychczasowych własności fizyko-mechanicznych.

Modyfikacja chitozanu sposobem według wynalazku, zezwala na otrzymanie w prosty sposób produktu, który znajduje zastosowanie jako impregnat zmniejszający palność lub jako tworzywo odznaczające się odpornością na działanie płomienia. Badania wykazały, że modyfikowany chitozan zawierający powyżej 0,5% fosforu nie podtrzymuje palenia.

Podane poniżej przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do kolby reakcyjnej zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadzono 6,97 części wagowych chitozanu oraz 100 części objętościowych czterochloroetanu. Po 1 godzinie mieszania w temperaturze 50°C dodano 6,98 części objętościowych pirydyny. Następnie do układu wprowadzono roztwór w ciągu 30 minut 5,0 części wagowych sześciochlorocyklotrójfosfazenu o temperaturze topnienia 113–114°C rozpuszczonych w 100 częściach objętościowych czterochloroetanu, po czym utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 120°C przez 10 godzin.

Po zakończeniu reakcji otrzymany produkt wydzielono i oczyszczono w drodze filtracji oraz kolejnego przemywania 100 częściami objętościowymi czterochloroetanu, acetonu, wody i powtórnie acetonu, oraz wysuszono w temperaturze 45°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 7,46 części wagowych stałego produktu o barwie żółto-szarej i zawartości fosforu 1,99%. Widmo w podczerwieni tego produktu wykazało obecność pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla ugrupowania P=N przy częstotliwości 1225 cm⁻¹, oraz dla ugrupowania P-N-C przy częstotliwości 930 cm⁻¹.

Następnie przeprowadzono ocenę odporności chitozanu na działanie płomienia. W tym celu chitozan wyjściowy i chitozan modyfikowany sposobem według wynalazku, poddano bezpośredniemu działaniu płomienia w ciągu 5 sekund. Po usunięciu źródła ognia chitozan niemodyfikowany palił się w dalszym ciągu, natomiast chitozan modyfikowany nie podtrzymywał palenia.

Przykład II. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 6,97 części wagowych chitozanu oraz 100 części objętościowych czterochloroetanu. Po 1 godzinie mieszania w temperaturze 50°C wprowadzono 10,47 części objętościowych pirydyny oraz następnie w ciągu 30 minut wprowadzono 7,5 części wagowych ośmiochlorocykloczterofosfazenu o temperaturze topnienia 123–124°C rozpuszczonych w 100 częściach objętościowych czterochloroetanu. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 120°C w czasie 10 godzin. Po zakończeniu reakcji otrzymany produkt wydzielano i oczyszczano jak w przykładzie I. Otrzymano 7,42 części wagowych stałego produktu o barwie jasno-brązowej i zawartości fosforu 3,62%. Widmo w podczerwieni tego produktu wykazało obecność pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla ugrupowania P=N przy częstotliwości 1260 cm⁻¹.

Przeprowadzona próba palenia była analogiczna jak w przykładzie I.

Przykład III. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 6,97 części wagowych chitozanu oraz 100 części objętościowych czterochloroetanu. Po 1 godzinie mieszania w temperaturze 50°C wprowadzono 6,98 części objętościowych pirydyny oraz następnie w ciągu 30 minut wprowadzono 5,0 części wagowych mieszaniny oligomerów chlorofosfazenu o temperaturze topnienia 89–90°C, rozpuszczonych w 100 częściach objętościowych czterochloroetanu, po czym utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 120°C w ciągu 10 godzin. Po zakończeniu reakcji otrzymany produkt wydzielano i oczyszczano jak w przykładzie I. Otrzymano 7,87 części wagowych stałego produktu o barwie brązowej i zawartości fosforu 7,17%. Widmo w podczerwieni tego produktu wykazało obecność pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla ugrupowania P=N przy częstotliwości 1245 cm⁻¹ oraz dla ugrupowania P-N-C przy częstotliwości 960 cm⁻¹. Próba palenia chitozanu była analogiczna jak w przykładzie I.

Przykład IV. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 6,97 części wagowych chitozanu oraz 100 części objętościowych czterochloroetanu. Po 1 godzinie mieszania w temperaturze 50°C wprowadzono 6,98 części objętościowych pirydyny oraz następnie w ciągu 30 minut 5,0 części wagowych mieszaniny oligomerów chlorofosfazenu o temperaturze topnienia 89–90°C, rozpuszczonych w 100 częściach objętościowych czterochloroetanu, po czym utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 80°C w ciągu 10 godzin. Po zakończeniu reakcji otrzymany produkt wydzielano i oczyszczano jak w przykładzie I. Otrzymano 7,28 części wagowych stałego produktu o barwie żółto-szarej i zawartości fosforu 2,82%. Widmo w podczerwieni tego produktu

wykazało obecność słabego pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla ugrupowania P=N przy częstotliwości 1250 cm^{-1} oraz dla ugrupowania P-N-C przy częstotliwości 910 cm^{-1} . Próba palenia była analogiczna jak w przykładzie I.

Przykład V. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 6,97 części wagowych chitozanu oraz 100 części objętościowych czterochloroetanu. Po 1 godzinie mieszania w temperaturze 50°C wprowadzono w ciągu 30 minut 5,0 części wagowych mieszaniny oligomerów chlorofosfazenu o temperaturze topnienia $89\text{--}90^\circ\text{C}$ rozpuszczonych w 100 częściach objętościowych czterochloroetanu, po czym utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 120°C przez 10 godzin. Po zakończeniu reakcji otrzymany produkt wydzielano i oczyszczano jak w przykładzie I. Otrzymano 7,01 części wagowych stałego produktu o barwie żółtej i zawartości fosforu 0,34%, który wykazywał właściwości samogasnące.

Przykład VI. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 6,97 części wagowych chitozanu oraz 100 części objętościowych czterochloroetanu. Po 1 godzinie mieszania w temperaturze 50°C wprowadzono 6,98 części objętościowych pirydyny oraz następnie w ciągu 30 minut 5,0 części wagowych mieszaniny oligomerów chlorofosfazenu o temperaturze topnienia $89\text{--}90^\circ\text{C}$, rozpuszczonych w 100 częściach objętościowych czterochloroetanu, po czym utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 120°C w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu reakcji otrzymany produkt wydzielano i oczyszczano jak w przykładzie I. Otrzymano 6,88 części wagowych stałego produktu o barwie jasno-żółtej i zawartości fosforu 3,21%. Widmo w podczerwieni tego produktu wykazało obecność pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla ugrupowania P=N przy częstotliwości 1255 cm^{-1} oraz dla ugrupowania P-N-C przy częstotliwości 955 cm^{-1} . Próba palenia była analogiczna jak w przykładzie I.

Przykład VII. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 6,97 części wagowych chitozanu oraz 100 części objętościowych nitrobenzenu. Po 1 godzinie mieszania w temperaturze 50°C wprowadzono 6,98 części objętościowych pirydyny oraz następnie w ciągu 30 minut 5,0 części wagowych mieszaniny oligomerów chlorofosfazenu o temperaturze topnienia $89\text{--}90^\circ\text{C}$ rozpuszczonych w 100 częściach objętościowych nitrobenzenu, po czym utrzymywano mieszaninę reakcyjną w stanie wrzenia przez 14 godzin. Po zakończeniu reakcji otrzymany produkt wydzielano i wykończono jak w przykładzie I. Otrzymano 8,09 części wagowych stałego produktu o barwie czarnej i zawartości fosforu 4,01%. Widmo w podczerwieni tego produktu wykazało obecność pasma absorpcyjnego dla ugrupowania P=N przy częstotliwości 1250 cm^{-1} oraz dla ugrupowania P-N-C przy częstotliwości 945 cm^{-1} . Próba palenia była analogiczna jak w przykładzie I.

Przykład VIII. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 6,97 części wagowych chitozanu oraz 100 części objętościowych acetonu. Po 1 godzinie mieszania w temperaturze 50°C wprowadzono 6,98 części objętościowych pirydyny oraz następnie w ciągu 30 minut 5,0 części wagowych mieszaniny oligomerów chlorofosfazenu o temperaturze topnienia $89\text{--}90^\circ\text{C}$ rozpuszczonych w 100 częściach objętościowych acetonu, po czym utrzymywano mieszaninę reakcyjną w stanie wrzenia przez 14 godzin. Po zakończeniu reakcji otrzymany produkt wydzielano i oczyszczano jak w przykładzie I. Otrzymano 7,08 części wagowych stałego produktu o barwie szarej i zawartości fosforu 1,34%. Widmo w podczerwieni tego produktu wykazało obecność stałego pasma absorpcyjnego dla ugrupowania P=N przy częstotliwości 1240 cm^{-1} . Próba palenia była analogiczna jak w przykładzie I.

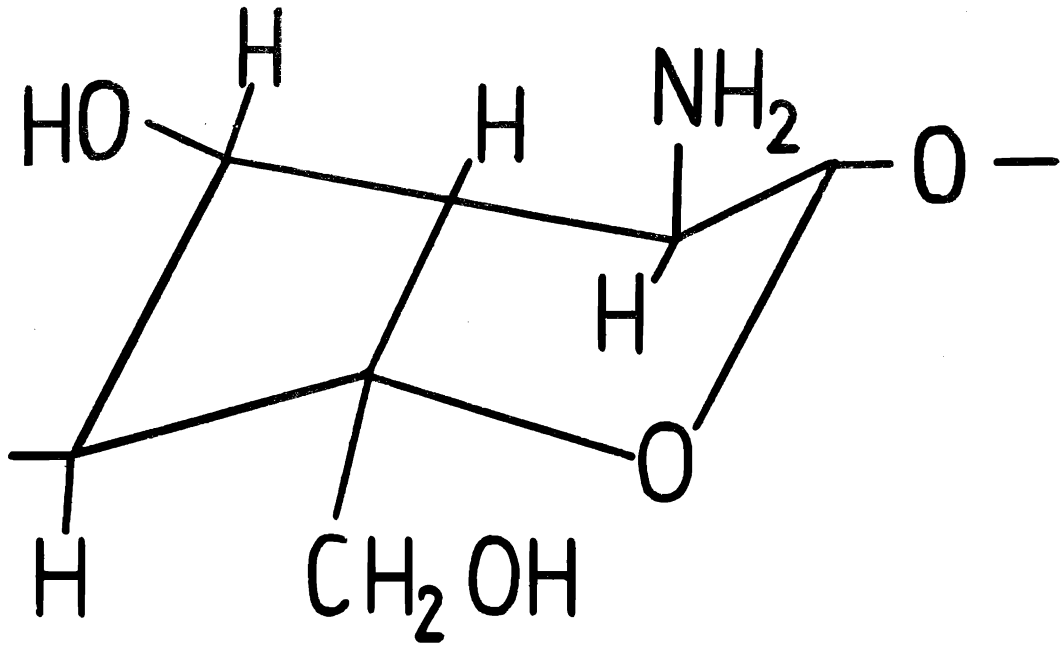
Przykład IX. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 6,97 g chitozanu oraz 300 części objętościowych czterochloroetanu. Po 1 godzinie mieszania w temperaturze 50°C wprowadzono 5,71 części objętościowych pirydyny oraz następnie 6,1 części wagowych 2-hydroksyetyloaminowanego sześciochlorocyklotrójfosfazenu o zawartości 22,4% fosforu, 18,0% azotu i 39,1% chloru oraz temperaturze topnienia $95\text{--}96^\circ\text{C}$ rozpuszczonych w 150 częściach objętościowych czterochloroetanu, po czym utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 120°C w ciągu 12 godzin. Po zakończeniu reakcji otrzymany produkt wydzielano i oczyszczano jak w przykładzie I. Otrzymano 7,58 części wagowych stałego produktu o barwie żółto-szarej, zawartości fosforu 4,9%, azotu 13,4% i chloru 0,6%. Widmo w podczerwieni tego produktu wykazało obecność pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla ugrupowania P=N przy częstotliwości 1180 cm^{-1} , oraz dla ugrupowania P-N-C przy częstotliwości 930 cm^{-1} . Próba palenia była analogiczna jak w przykładzie I.

Przykład X. Do aparatury jak w przykładzie I wprowadzono 1,39 części wagowych chitozanu oraz 100 części objętościowych toluenu. Po 1 godzinie mieszania w temperaturze 50°C wprowadzono 0,8 części objętościowych pirydyny oraz następnie w ciągu 30 minut 1 część wagową sześciochlorocyklotrójfosfazenu o temperaturze topnienia 113–114°C rozpuszczonego w 100 częściach objętościowych toluenu, po czym utrzymywano mieszaninę reakcyjną w stanie wrzenia przez 12 godzin. Po zakończeniu reakcji produkt odfiltrowano i przemywano 100 częściami objętościowymi czterochloroetanu, acetonu i benzenu, po czym wprowadzono do aparatury jak w przykładzie I wraz ze 100 częściami objętościowymi benzenu i następnie w temperaturze 20°C wkraplano w ciągu 30 minut 1,15 części objętościowych etylenodwuaminy rozpuszczonych w 50 częściach objętościowych benzenu. Następnie mieszaninę reakcyjną utrzymywano w ciągu 4 godzin we wrzeniu. Po zakończeniu reakcji otrzymany produkt odsączono, przemywano kolejno 100 częściami objętościowymi benzenu, acetonu i wody, a następnie suszono. Otrzymano 1,81 części wagowych stałego produktu o barwie szarej i zawartości fosforu 0,54%. Widmo w podczerwieni tego produktu wykazało obecność słabego pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla ugrupowania P=N przy częstotliwości 1265 cm⁻¹, oraz dla ugrupowania P-N-C przy częstotliwości 945 cm⁻¹. Próba palenia była analogiczna jak w przykładzie I.

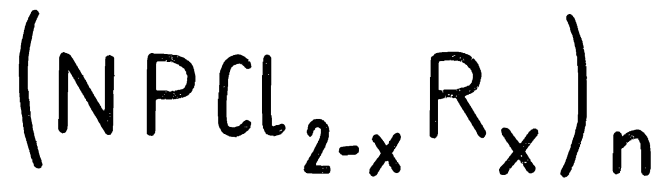
Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób modyfikacji chitozanu o wzorze ogólnym 1, **znamienny tym**, że chitozan poddaje się reakcji z chlorofosfazunami lub częściowo podstawionymi chlorofosfazunami o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza podstawnik organiczny, zwłaszcza grupę alkilową, hydroksyalkilową, alkoksyłową, hydroksyalkoksyłową, aryłową, zaś $n \geq 3$ a $2 < x \leq 0$, w środowisku organicznego medium dyspersyjnego, zwłaszcza czterochloroetanu, korzystnie w obecności akceptora wydzielającego się chlorowodoru, zwłaszcza pirydyny, w temperaturze nie przekraczającej temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, korzystnie w czasie nie krótszym niż 2 godziny, po czym otrzymany produkt wydziela się w drodze filtracji i oczyszcza przez przemywanie medium dyspersyjnym, acetonem i wodą, a następnie suszy do stałej masy.

2. Sposób modyfikacji chitozanu o wzorze ogólnym 1, **znamienny tym**, że chitozan poddaje się reakcji z chlorofosfazunami lub częściowo podstawionymi chlorofosfazunami o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza podstawnik organiczny, zwłaszcza grupę alkilową, hydroksyalkilową, alkoksyłową, hydroksyalkoksyłową, aryłową, zaś $n \geq 3$ a $2 < x \leq 0$, w środowisku organicznego medium dyspersyjnego, zwłaszcza czterochloroetanu, korzystnie w obecności akceptora wydzielającego się chlorowodoru, zwłaszcza pirydyny, w temperaturze nie przekraczającej temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, korzystnie w czasie nie krótszym niż 2 godziny, następnie tak otrzymany produkt poddaje się działaniu związku chemicznego, posiadającego reaktywne grupy zdolne do reakcji z nieprzereagowanymi atomami chloru, zwłaszcza aminy, w środowisku organicznego medium dyspersyjnego, zwłaszcza węglowodorów aromatycznych, jak benzen czy toluen, w temperaturze nie przekraczającej temperatury wrzenia stosowanego związku chemicznego, w czasie nie krótszym niż 15 minut, po czym otrzymany produkt wydziela się w drodze filtracji i oczyszcza przez przemywanie medium dyspersyjnym, acetonem i wodą, a następnie suszy się do stałej masy.



Wzór nr 1.



Wzór nr 2.