

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243325 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438811**

(22) Data zgłoszenia: **2021.08.25**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.02.27 BUP 09/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.08.07 WUP 32/2023**

(51) MKP:

C08G 65/28 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

-
- (73) Uprawniony z patentu:
**POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO
ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
JACEK LUBCZAK, Rzeszów, PL
ANNA MARIA STRZAŁKA, Gumniska, PL
- (74) Pełnomocnik:
Ilona Szuba, Rzeszów, PL
-

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli z wykorzystaniem chitozanu

PL 243325 B1

Opis wynalazku

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. Znany przykład 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. Znane są również oligomery chitozanu o masie cząsteczkowej w zakresie od 3000 do 15 000 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 polioli 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 dodecylowym 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.

Z opisów zgłoszeniowych CN108624034A oraz CN101781396A znane są sposoby, w których chitozan jako surowiec naturalny dodaje się w postaci sproszkowanej do kompozycji spiekanych, dzięki czemu uzyskuje się pianki poliuretanowe biodegradowalne wykazujące efekt antybakteryjny.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku P.438443 znany jest natomiast sposób otrzymywania polioli z wykorzystaniem chitozanu jako surowca naturalnego w wyniku jego hydroksyalkilowania glicydołem a następnie węglanem etylenu w środowisku glicerolu. Ten znany sposób wymaga jednak zastosowania glicerolu, który w procesie otrzymywania polioli ulega również hydroksyalkilowaniu glicydołem i węglanem etylenu. Otrzymane tym sposobem produkty pozostają obecne w końcowym polioli, zmniejszając w ten sposób udział chitozanu i ograniczając jego korzystny wpływ na właściwości otrzymywanej pianki poliuretanowej, zwłaszcza na zwiększenie jej biodegradacji i polepszenie jej właściwości użytkowych. Ponadto obecność glicerolu zwiększa cenę produktu końcowego.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego sposobu wytwarzania wielofunkcyjnych polioli z wykorzystaniem chitozanu, który pozwoli na eliminację glicerolu jako środowiska reakcji i czynnika podwyższającego cenę produktu oraz pozwoli na zwiększenie udziału chitozanu w uzyskiwanym polioli.

Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli z wykorzystaniem chitozanu, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w reaktorze umieszcza się od 40 do 200 cz. wag. glicydolu oraz 12 cz. wag. chitozanu, a następnie zawartość reaktora miesza się i ogrzewa się ją do temperatury od 60 do 70°C, przy czym podczas ogrzewania prowadzi się rozpuszczanie chitozanu, a następnie zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury z zakresu od 155 do 160°C i utrzymuje się w tej temperaturze do czasu ustąpienia wrzenia glicydolu, a następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 180°C albo, w przypadku wystąpienia efektu egoenergetycznego po ogrzaniu mieszaniny do temperatury z zakresu od 155 do 160°C, mieszaninę chłodzi się do temperatury co najwyżej 180°C, przy czym zawartość reaktora utrzymuje się w temperaturze 180°C do zakończenia reakcji glicydolu z chitozaniem, a następnie zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 100°C, po czym do mieszaniny wprowadza się od 120 do 300 cz. wag. węglanu etylenu i miesza się do jego rozpuszczenia, po czym do reaktora dodaje się od 0,1 do 5% mas. węglanu potasu jako katalizatora w stosunku do masy pozostałych składników mieszaniny, a następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury z zakresu od 160 do 190°C i utrzymuje się ją w tej temperaturze do czasu zakończenia reakcji.

Korzystnie chitozan stosuje się o masie cząsteczkowej wynoszącej co najwyżej 140 000 u.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeżeli chitozan stosuje się o masie cząsteczkowej wynoszącej od 3000 do 5000 u, przy czym na 12 cz. wag. chitozanu o masie cząsteczkowej od 3000 do 5000 u stosuje się 45 cz. wag. glicydolu, a ponadto na 12 cz. wag. chitozanu o masie cząsteczkowej od 3000 do 5000 u stosuje się co najmniej 125 cz. wag. węglanu etylenu, zaś po wprowadzeniu do mieszaniny węglanu etylenu oraz węglanu potasu mieszaninę ogrzewa się do temperatury z zakresu od 180 do 190°C.

Następne korzyści uzyskuje się, jeśli chitozan stosuje się o masie cząsteczkowej wynoszącej od 18 000 do 140 000 u, przy czym na 12 cz. wag. chitozanu o masie cząsteczkowej od 18 000 do 140 000 u stosuje się 180 cz. wag. glicydolu, a ponadto na 12 cz. wag. chitozanu o masie cząsteczkowej od 18 000 do 140 000 u stosuje się co najmniej 270 cz. wag. węglanu etylenu, zaś po wprowadzeniu do mieszaniny węglanu etylenu oraz węglanu potasu mieszaninę ogrzewa się do temperatury z zakresu od 170 do 180°C.

Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli z wykorzystaniem chitozanu, według wynalazku, dzięki zastosowaniu glicydolu jako czynnika hydroksyalkilującego stosowanego w nadmiarze molowym w stosunku do merów chitozanu oraz dzięki zastosowaniu węglanu 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, według wynalazku, prowadzona jest w jednym reaktorze i nie wymaga wyodrębniania i oczyszczania półproduktu reakcji chitozanu z glicydołem przed użyciem go do reakcji z węglanem etylenu. Ponadto unika się glicerolu jako środowiska reakcji, co zwiększa udział merów chitozanu w polioli, a tym samym wpływa na obniżenie jego ceny. Uzyskane tym nowym sposobem polirole 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 z wykorzystaniem chitozanu, według wynalazku, w pierwszym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że w reaktorze będącym okrągłodenną kolbą trój-szyjną o pojemności 250 cm³ zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne,

umieszcza się 12,0 g chitozanu o masie cząsteczkowej mieszczącej się w zakresie od 3000 do 5000 u i 45 g glicydolu. Następnie zawartość kolby miesza się i ogrzewa powoli do temperatury mieszczącej się w przedziale od 60 do 70°C, w której chitozan rozpuszcza się. Następnie mieszaninę ogrzewa się powoli do temperatury 155°C, w której następuje efekt egzoenergetyczny, który powoduje podwyższenie temperatury reakcji, którą prowadzi się do ustąpienia tego efektu egzoenergetycznego. Podczas prowadzenia tej reakcji mieszaninę chłodzi się, tak aby temperatura wynosiła co najwyżej 180°C. Koniec reakcji wyznacza się poprzez określenie obecności glicydolu za pomocą liczby epoksydowej. Następnie układ reakcyjny chłodzi się samoczynnie do temperatury 100°C i dodaje się do niego 125 g węgla etylenu, po czym zawartość reaktora miesza się do czasu rozpuszczenia półproduktu. Po uzyskaniu mieszaniny jednorodnej do kolby dodaje się 1,5 g węgla potasu jako katalizatora i układ ogrzewa się do temperatury z przedziału od 180 do 190°C. Reakcję w tej temperaturze prowadzi się do czasu jej zakończenia, to jest do momentu, gdy zawartość węgla etylenu w produkcie wynosi co najwyżej 2% wag. Koniec reakcji ustala się na podstawie analitycznego oznaczenia zawartości węgla etylenu w próbce. Uzyskany, po zakończeniu reakcji, produkt ma postać ciemnobrązowej żywicy o liczbie hydroksylowej wynoszącej 588 mg KOH/g, gęstości 1,270 g/cm³ oraz lepkości 5000 mPa·s.

Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli z wykorzystaniem chitozanu, według wynalazku, w drugim przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że w reaktorze będącym okrągłodenną kolbą trójścianową o pojemności 250 cm³ zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne, umieszcza się 4,0 g chitozanu o masie cząsteczkowej mieszczącej się w zakresie od 18 000 do 140 000 u i 60 g glicydolu. Następnie zawartość kolby miesza się i ogrzewa powoli do temperatury mieszczącej się w przedziale od 60 do 70°C, w której chitozan rozpuszcza się. Następnie mieszaninę ogrzewa się powoli do temperatury wynoszącej powyżej 155°C, ale nie więcej niż 160°C, w której następuje wrzenie glicydolu, przy czym w miarę jak glicydol przereagowuje, wrzenie ustępuje, a mieszaninę ogrzewa się do temperatury 180°C, w której układ reakcyjny utrzymuje się do czasu całkowitego przereagowania glicydolu, czyli przez około 4 godziny. Koniec reakcji wyznacza się poprzez określenie obecności glicydolu za pomocą liczby epoksydowej. Następnie układ reakcyjny chłodzi się samoczynnie do temperatury 100°C i dodaje się do niego 90 g węgla etylenu, po czym zawartość reaktora miesza się do czasu rozpuszczenia półproduktu. Po uzyskaniu mieszaniny jednorodnej do kolby dodaje się 1,0 g węgla potasu jako katalizatora i układ ogrzewa się do temperatury z przedziału od 170 do 180°C. Reakcję w tej temperaturze prowadzi się 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 o liczbie hydroksylowej wynoszącej 493 mg KOH/g, gęstości 1,322 g/cm³ oraz lepkości 52000 mPa·s.

Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli z wykorzystaniem chitozanu, według wynalazku, w trzecim przykładzie wykonania, taki jak w przykładzie drugim, z tym, że stosuje się 12 g chitozanu oraz 180 g glicydolu, zaś po zakończeniu reakcji chitozanu i glicydolu dodaje się 270 g węgla etylenu, a węgla potasu dodaje się 3 g, przy czym reakcję prowadzi się do momentu, gdy zawartość węgla etylenu w produkcie wynosi co najwyżej 2% wag.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli z wykorzystaniem chitozanu, **znamienny tym**, że w reaktorze umieszcza się od 40 do 200 cz. wag. glicydolu oraz 12 cz. wag. chitozanu, a następnie zawartość reaktora miesza się i ogrzewa się ją do temperatury od 60 do 70°C, przy czym podczas ogrzewania prowadzi się rozpuszczanie chitozanu, a następnie zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury z zakresu od 155 do 160°C i utrzymuje się w tej temperaturze do czasu ustąpienia wrzenia glicydolu, a następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 180°C albo, w przypadku wystąpienia efektu egzoenergetycznego po ogrzaniu mieszaniny do temperatury z zakresu od 155 do 160°C, mieszaninę chłodzi się do temperatury co najwyżej 180°C, przy czym zawartość reaktora utrzymuje się w temperaturze 180°C do zakończenia reakcji glicydolu z chitozaniem, a następnie zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 100°C, po czym do mieszaniny wprowadza się od 120 do 300 cz. wag. węgla etylenu i miesza się do jego rozpuszczenia, po czym do reaktora dodaje się od 0,1 do 5% mas. węgla potasu jako katalizatora w stosunku do masy pozostałych składników mieszaniny, a następnie

- mieszaninę ogrzewa się do temperatury z zakresu od 160 do 190°C i utrzymuje się ją w tej temperaturze do czasu zakończenia reakcji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chitozan stosuje się o masie cząsteczkowej wynoszącej co najwyżej 140 000 u.
 3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że chitozan stosuje się o masie cząsteczkowej wynoszącej od 3000 do 5000 u.
 4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że na 12 cz. wag. chitozanu o masie cząsteczkowej od 3000 do 5000 u stosuje się 45 cz. wag. glicydolu.
 5. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że na 12 cz. wag. chitozanu o masie cząsteczkowej od 3000 do 5000 u stosuje się co najmniej 125 cz. wag. węgla etylenu.
 6. Sposób według jednego z zastrz. od 3 do 5, **znamienny tym**, że po wprowadzeniu do mieszaniny węgla etylenu oraz węgla potasu mieszaninę ogrzewa się do temperatury z zakresu od 180 do 190°C.
 7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że chitozan stosuje się o masie cząsteczkowej wynoszącej od 18 000 do 140 000 u.
 8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że na 12 cz. wag. chitozanu o masie cząsteczkowej od 18 000 do 140 000 u stosuje się 180 cz. wag. glicydolu.
 9. Sposób według zastrz. 7 albo 8, **znamienny tym**, że na 12 cz. wag. chitozanu o masie cząsteczkowej od 18 000 do 140 000 u stosuje się co najmniej 270 cz. wag. węgla etylenu.
 10. Sposób według jednego z zastrz. od 7 do 9, **znamienny tym**, że po wprowadzeniu do mieszaniny węgla etylenu oraz węgla potasu mieszaninę ogrzewa się do temperatury z zakresu od 170 do 180°C.