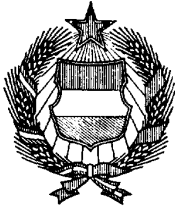


MAGYAR  
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

# 181733

Bejelentés napja: 1980. VIII. 07. (1960/80)

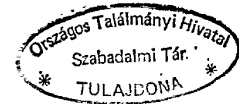
Közzététel napja: 1982. XII. 28.

Megjelent: 1985. IV. 30.

Nemzetközi osztályozás:

NSZO<sub>3</sub>:

C 08 B 37/16



Feltalálók:

dr. Szejtli József vegyészmérnök 30%, dr. Zsádon Béla vegyészmérnök 20%,  
dr. Fenyvesi Éva vegyész 20%, Horváthné dr. Otta Klára vegyész 20%, Tüdős  
Ferenc vegyész, 10%, Budapest

Szabadalmas:

Chinoin Gyógyszer és  
Vegyészeti Termékek Gyára Rt.,  
Budapest

## Eljárás cellulóz-alapú, ciklodextrint tartalmazó szorbensek előállítására

1

A találmány tárgyát cellulóz-alapú, zárványkomplex-képzésre alkalmas szorbensek, közelebbről I általános képletű szerkezeti egységeket – ahol

Cell a cellulóz lánc glükóz egységéből  $m$  számú 5  
hidroxilcsoport eltávolításával leszármaztatható  
csoportot,  
 $m$  egy 1 és 3 közötti egész számot,  
CD az  $\alpha$ -,  $\beta$ - vagy a  $\gamma$ -ciklodextrin molekulából egy  
hidroxilcsoport eltávolításával leszármaztatható 10  
csoportot,  
 $n$  egy 1 és 5 közötti egész számot és  
 $p$  adott esetben egy láncon belül is változóan 0  
vagy 1 számot jelent –  
tartalmazó cellulóz-származékok (és az ezen száрма- 15  
zékok) előállítására szolgáló eljárás képezi.

Ismeretes, hogy a D-glükóz molekulából  $\alpha$ -1,4-  
-glikozidos kötéssel felépülő ciklodextrinek oldatok-  
ból, gázokból illetve gőzökből zárványkomplexek 20  
formájában reverzibilisen megkötnek erre alkalmas  
vegyületeket. A koszorú-alakú ciklodextrin moleku-  
lák kívül könnyen hidratálhatók, míg belső – apolá-  
ros – üregükbe elsősorban hidrofób molekulák tud-  
nak beépülni. A zárványkomplexek képződésének 25  
lehetősége a „vendégmolekula” méreteitől és a ciklo-  
dextrin molekula belső üregének méreteitől nagy-  
mértékben függ. Ez utóbbit az határozza meg, hogy  
hány glükóz-egységéből épül fel a ciklodextrin. Így 30  
tehát, alkalmasan választott ciklodextrinekkal egyes

2

vegyületeket zárványkomplexek formájában elkülö-  
nithetünk elegyekből.

A cellulóz, illetve cellulózt tartalmazó különféle  
összetett anyagok – például növényi rostok, szál-  
as és rostos készítmények, papír, stb. – adszorptív tu-  
lajdonságai ismertek és számos gyakorlati célra hasz-  
nosíthatók. Ilyenek például a papír szűrőelemet tar-  
talmazó különféle légszűrők, a papír vattából készült  
cigaretta szűrők, a kromatográfiás célra alkalmas  
szűrőpapírok és por alakú cellulóz készítmények.  
Ezen ismert eszközök közös tulajdonsága az, hogy a  
gáz vagy folyadék fázisból lényegében véve gyenge,  
Van der Waals-erőkkel kötik meg az anyagokat.  
Működésük legtöbbször reverzibilis, de adszorptív  
hatásosságuk kicsi.

A ciklodextrinek zárványképző sajátosságainak a  
szorpciós technika, így a kromatográfia területén  
történő hasznosítására az 1 244 990 számú angol  
szabadalmi leírás eljárást ismertet, amelynek segítsé-  
gével térhálós ciklodextrin kondenzátumok állít-  
hatók elő. Ezek a szilárd anyagok megfelelő szem-  
cseméretre hozva alkalmasak arra, hogy vizes olda-  
tokból megkössenek zárványkomplex képzés útján  
– tehát a cellulóznál nagyobb erővel – oldott  
anyagokat.

A 177 419 számú magyar szabadalmi leírás sze-  
rint javítható a ciklodextrin kondenzátum minősége,  
ha a kondenzációt polivinilalkohol jelenlétében  
végzik. Ebben az esetben ugyanis a polivinilalkohol  
is beépül a láncok közé és jelentősen fellazítja a

181733



lánokban az epoxidcsoportot, majd ehhez kapcsoljuk a ciklodextrin molekulát.

A találmány szerinti megoldásban ciklodextrin-ként  $\alpha$ -,  $\beta$ - vagy  $\gamma$ -ciklodextrint, vagy ezek tetszés szerinti keverékeit használhatjuk attól függően, hogy milyen aktív üreg-méretű terméket kívánunk előállítani. A legkisebb üreggel az  $\alpha$ -ciklodextrin, a legnagyobb a  $\gamma$ -ciklodextrin rendelkezik, míg a  $\beta$ -ciklodextrin üreg-mérete e két másiké között van. Az üreg-méretnek nm-ben:  $\alpha$ -ciklodextrin esetén 0,6,  $\beta$ -ciklodextrin esetén 0,8,  $\gamma$ -ciklodextrin esetén 1,0.

Cellulóz-tartalmú rostos anyagként a legkülönbözőbb természetes és mesterséges cellulózt tartalmazó anyagok felhasználhatók. Így alkalmazhatunk vattát, papírvattát, ipari vattákat, kócot, falisztet, fűrészpont, faforgácsot, de sok egyéb cellulózt tartalmazó, adott esetben hulladék anyagot is. A felhasználásra kerülő cellulóz-tartalmú kiindulási anyag megválasztásánál célszerűen úgy járunk el, hogy igényesebb, például kémiai, egészségügyi, stb. felhasználásra a tisztább, míg ipari, például szennyvíz tisztítási célra a kevésbé tiszta cellulóz-tartalmú kiindulási anyagokat használjuk.

A reakció lefutása a hőmérséklet emelésével gyorsabbá tehető. A reakcióelegy hőmérsékletét nem előnyös azonban  $80^\circ\text{C}$  fölé emelni, mert a mellékreakciók sebessége is megnő. A reakció exoterm. Az optimális reakcióelegy hőmérsékletet a reagensek adagolási sebességével, illetve a reakcióelegy megfelelő hűtésével, illetve termosztálásával biztosíthatjuk. Célszerűen a reakcióelegy hőmérsékletét  $40^\circ\text{C}$  alattira nem választjuk.

A találmány szerinti cellulóz-származékok laza szerkezetű, nagy fajlagos felületű, jól duzzadó anyagok, amelyek a legkülönbözőbb adszorpciós feladatok megoldására használhatók fel. Így például felhasználhatók cigaretta füstszűrők, szennyvíz tisztító (mérgektelenítő) szűrők, oldószergőz eltávolító betétek előállítására, de felhasználásukkal speciális, molekulaméret szerinti frakcionálási feladatokat is meg lehet oldani.

A találmány szerinti megoldás további részleteit a kiviteli példák szemléltetik a találmány korlátozásának szándéka nélkül.

#### 1. példa

10 g rövidszálú viszkóz rostot 250 ml vízzel 1 órán át duzzasztunk, majd 300 ml vizet, 300 g epiklórhidrint és 40 ml 40 súly%-os nátrium-hidroxid-oldatot adunk hozzá és 2,5 órán át  $60^\circ\text{C}$ -os fürdőn melegítjük keverés közben. Ezután a keveréket nuccsoljuk, majd a terméket 500 ml 40%-os nátrium-hidroxid-oldatban oldott 11 g  $\beta$ -ciklodextrinnel 2,5 órán át  $60^\circ\text{C}$ -on tovább keverjük. Újabb nuccsolás után a szálal szerkezetű végterméket vízzel lúgmentesre mossuk, leszívátjuk, majd  $105^\circ\text{C}$ -on 2 órán át szárítjuk. 10,3 g, 48 súlyszázalék  $\beta$ -ciklodextrin-tartalmú, fehér terméket kapunk.

#### 2. példa

Mindenben az 1. példa szerint járunk el azzal az eltéréssel, hogy kiindulási anyagként a 10 g rövid-

szénláncú viszkóz rost helyett 10 g foszlatott vattapapírt használunk. 10,2 g rostos szerkezetű, fehér terméket kapunk.  $\beta$ -ciklodextrin-tartalma 32%.

#### 3. példa

$\beta$ -ciklodextrint tartalmazó, rostos szerkezetű terméket állítunk elő az 1. példában megadott módon azzal a különbséggel, hogy alapanyagként 10 g darált tölgyfa-kérget használtunk. A termék súlya 8 g,  $\beta$ -ciklodextrin-tartalma 26%.

#### 4. példa

250 ml előduzzasztott 10 g szemcsés cellulózhoz 300 ml vizet, 300 g 1,2-bisz(2,3-epoxi-propoxi)-etánt és 40 ml 40 súlyszázalékos nátrium-hidroxid-oldatot adunk. A reakcióelegyet  $60^\circ\text{C}$ -on 10 percig keverjük, majd 11 g  $\beta$ -ciklodextrin 700 ml 1,7 súlyszázalékos nátrium-hidroxid-oldattal készített oldatát adjuk hozzá. Ezután a reakcióelegyet 2,5 órán át keverjük  $60^\circ\text{C}$ -on.

A 2,5 óra letelte után a reakcióelegyet lehűtjük, a szilárd fázist kiszűrjük, és vízzel lúgmentesre mossuk, majd  $105^\circ\text{C}$ -on megszáritjuk. 12,5 g, 26%  $\beta$ -ciklodextrin-tartalmú szemcsés terméket kapunk.

#### 5. példa

$\alpha$ -ciklodextrint tartalmazó, rostos szerkezetű terméket állítunk elő az 1. példában leírtak szerint azzal a különbséggel, hogy a viszkózhoz  $\alpha$ -ciklodextrint kapcsolunk epiklórhidrinrel. 10 g viszkózból és 11 g  $\alpha$ -ciklodextrinből kiindulva 10,5 g száraz terméket kapunk, melynek  $\alpha$ -ciklodextrin-tartalma 41%.

#### 6. példa

$\gamma$ -ciklodextrint tartalmazó, rostos szerkezetű terméket állítunk elő az 1. példában megadott módon azzal a különbséggel, hogy 10 g viszkózhoz 11 g  $\gamma$ -ciklodextrint kapcsolunk epiklórhidrinrel. A száritott rostos termék súlya 10,6 g,  $\gamma$ -ciklodextrin-tartalma 50%.

#### 7. példa

Rostos szerkezetű,  $\beta$ -ciklodextrint tartalmazó terméket állítunk elő az 1. példában leírtak szerint azzal a különbséggel, hogy 1 g rövidszénláncú viszkóz rostot 25 ml vízben 1 órán át duzzasztunk, majd 30 ml vizet, 30 g epiklórhidrint és 20 ml 40 súlyszázalékos nátrium-hidroxid-oldatot adunk hozzá és 2,5 órán át  $60^\circ\text{C}$ -os fürdőn melegítjük keverés közben. Ezután a keveréket nuccsoljuk és a terméket az 1. példában leírt körülmények között 1,1 g  $\beta$ -ciklodextrinnel reagáltatjuk. A lúgmentesre mosott, száritott végtermék súlya 1 g,  $\beta$ -ciklodextrin tartalma 9,6%.

## 8. példa

Rostos szerkezetű,  $\beta$ -ciklodextrint tartalmazó terméket állítunk elő az 1. példában leírtak szerint azzal a különbséggel, hogy 1 g rövidszénláncú visz-  
kóz rostot 25 ml vízben 1 órán át duzzasztunk, majd 30 ml vizet, 30 g epiklórhidrint és 1 ml 40  
súlyszázalékos nátrium-hidroxid-oldatot adunk hozzá és 2,5 órán át 60 °C-os fürdőn melegítjük keverés  
közben. A keveréket nuccsoljuk és a terméket az 1. példával azonos körülmények között 1,1 g  $\beta$ -ciklo-  
dextrinnel reagáltatjuk. A lúgmentesre mosott, száraz termék súlya: 1 g,  $\beta$ -ciklodextrin-tartalma 18,7%.

## 9. példa

Rostos szerkezetű,  $\beta$ -ciklodextrint tartalmazó terméket állítunk elő az 1. példában leírtak szerint azzal a különbséggel, hogy 1 g visz-  
kóz rostot 25 ml vízben 1 órán át duzzasztunk, majd 55 ml vizet, 5 g epiklórhidrint és 4 ml 40 súlyszázalékos nátrium-  
hidroxid-oldatot adunk hozzá, ezt követően 2,5 órán át 60 °C-os fürdőn melegítjük keverés közben. Nuccsolás után a terméket az 1. példával azonos  
körülmények között 1,1 g  $\beta$ -ciklodextrinnel reagáltatjuk. A lúgmentesre mosott, szárított termék súlya: 1 g  $\beta$ -ciklodextrin-tartalma 29,6%.

## 10. példa

25 ml vízben előduzzasztott 1 g visz-  
kóz rosthöz 30 g epiklórhidrint és 1,1 g  $\beta$ -ciklodextrin 34 ml 40  
súlyszázalékos nátrium-hidroxid-oldattal készített oldatát adjuk. A reakcióelegyet 2,5 órán át 60 °C-on  
keverjük. A rostos terméket kiszűrjük, majd az 1. példában megadott módon mossuk és szárítjuk. 1 g  
száraz terméket kapunk, amelynek  $\beta$ -ciklodextrin-tartalma 5%.

## 11. példa

0,5 g 18,7%  $\beta$ -ciklodextrint tartalmazó, a 8. példa szerint előállított rostos preparátumot vízben elő-  
duzzasztunk és 1,4 cm átmérőjű kromatográfiás oszlopba töltjük. Az oszlopon benzollal telített vizet  
(0,7 mg/ml) folytatunk át 1 ml/perc sebességgel és mérjük a lefolyó oldatban a benzol koncentrációját.  
Ennek alapján számítva, az adott oszlopon megkötött benzol és a  $\beta$ -ciklodextrin-tartalom 0,15 : 1.  
Kiforralással a benzol veszteség nélkül visszanyerhető, illetve az oszloptöltet regenerálható.

## 12. példa

Híg vizes oldat benzolmentesítésére alkalmas oszlopot készítünk a 11. példa szerint azzal a különbséggel, hogy töltetként a 6. példa szerint elő-  
állított 50%  $\gamma$ -ciklodextrint tartalmazó rostos preparátumot használjuk. Az oszlopon megkötött benzol és a  $\gamma$ -ciklodextrin molaránya ez esetben 0,14 : 1.

4

## 13. példa

Az 5. példa szerint előállított 0,5 g rostos szerkezetű, 41%  $\alpha$ -ciklodextrint tartalmazó preparátumból a 11. példa szerint oszlopot készítünk és azon 1 mg/ml koncentrációjú vizes fenol-oldatot folya-  
tunk át 1 ml/perc sebességgel. Az oszlopon megkötött fenol és az  $\alpha$ -ciklodextrin molaránya 0,2 : 1.  
Kiforralással, vagy alkoholos elúcióval a fenolt visszanyerjük és a töltetet regeneráljuk.

## 14. példa

15

A 9. példa szerint előállított 0,5 g rostos szerkezetű, 29,6%  $\beta$ -ciklodextrint tartalmazó preparátumból a 11. példa szerint oszlopot készítünk. Ezen 20 mg/ml koncentrációjú vizes fenol-oldatot folya-  
tunk át 1 ml/perc sebességgel. Az oszlopon megkötött fenol és a  $\beta$ -ciklodextrin molaránya 4 : 1.

## 15. példa

25

0,5 g rostos szerkezetű, 18,7%  $\beta$ -ciklodextrint tartalmazó, a 8. példa szerint előállított preparátumból a 11. példa szerint oszlopot készítünk és azon p-krezol 1 mg/ml koncentrációjú vizes oldatát folytatjuk  
át 1 ml/perc sebességgel. Az oszlopon megkötött p-krezol és a  $\beta$ -ciklodextrin molaránya 0,25 : 1.

30

## 16. példa

Híg, vizes p-krezol-oldat (18 mg/ml koncentrációjú) p-krezol-mentesítésére használjuk a 15. példa szerinti kromatográfiás oszlopot. Az oszlopon megkötött p-krezol és a  $\beta$ -ciklodextrin molaránya 1,6 : 1.

## 17. példa

45

Híg (1 mg/ml) vizes oldatból p-krezolt vonunk ki a 14. példa szerinti módon azzal a különbséggel, hogy oszloptöltetként a 6. példa szerint előállított 0,5 g 50%  $\gamma$ -ciklodextrint tartalmazó preparátumot használjuk. Ez esetben az oszlopon megkötött p-krezol és a  $\gamma$ -ciklodextrin molaránya 0,4 : 1.

50

## 18. példa

55

50%  $\gamma$ -ciklodextrint tartalmazó rostos preparátumból 0,8 x 1,6 cm méretű hengeres füstszűrőket készítünk és azokat az Egri Dohánygyárban készült Symphonia cigarettákkal összeépítjük. A ciklodextrint tartalmazó szűrő hatékonyságát a 20519-73. sz. Magyar Szabvány előírása szerint vizsgáljuk. Egy szűrőbetét átlagosan 6 mg kátrányt és 2,8 mg nikotint köt meg; a szűrőhatékonyság ennek alapján 65 kátrány esetében 55%, nikotinra 90%.

65

## 19. példa

Mindenben a 18. példában megadottak szerint járunk el azzal az eltéréssel, hogy szorbens anyagként az 1. példa szerint előállított, 48 súlyszázalék  $\beta$ -ciklodextrint tartalmazó terméket használjuk fel.

Egy szűrőbetét átlagosan 6 mg kátrányt és 1,1 mg nikotint kötött meg. A szűrőhatékonyság ezek alapján kátrányra 55%, nikotinra pedig 35%.

*Szabadalmi igénypontok:*

1. Eljárás I általános képletű szerkezeti egységet – ahol

Cell a cellulóz lánc glükóz egységéből m számú hidroxilcsoport eltávolításával leszámaztatható csoport.

m egy 1- és 3 közti egész számot,

CD az  $\alpha$ -,  $\beta$ - vagy a  $\gamma$ -ciklodextrin molekulából egy hidroxilcsoport eltávolításával leszámaztatható csoportot,

n egy 1 és 5 közötti egész számot és

p adott esetben egy láncon belül is változóan 0 vagy 1 számot jelent –

tartalmazó, cellulóz-alapú, ciklodextrint tartalmazó szorbensek előállítására, azzal jellemezve, hogy

a) 1 súlyegység vízben előduzzasztott cellulózt, regenerált cellulózt, vagy természetes eredetű, cellulóz-tartalmú rostos anyagot, előnyösen papír vattát, faőrleményt, 40–90 súlyegység víz és 0,5–15 súlyegység alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidroxid jelenlétében 5–40 súlyegység epiklórhidrinnel vagy 1,2-bisz(2,3-epoxi-propoxi)-etánnal reagáltatunk 40 °C és 80 °C közti hőmérsékleten, majd a kapott szilárd terméket 25–75 súlyegység víz és 1–25 súlyegység alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidroxid jelenlétében

1–2 súlyegység ciklodextrinnel reagáltatjuk 40 °C és 80 °C közti hőmérsékleten, vagy

b) 1 súlyegység vízben előduzzasztott cellulózt, regenerált cellulózt, vagy természetes eredetű, cellulóz-tartalmú rostos anyagot, előnyösen papír vattát, faőrleményt, és 1–2 súlyegység ciklodextrint 40–65 súlyegység víz és 10–30 súlyegység alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidroxid jelenlétében 15–40 súlyegység epiklór-hidrinnel vagy 1,2-bisz(2,3-epoxi-propoxi)-etánnal reagáltatunk 40 °C és 80 °C közti hőmérsékleten.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy ciklodextrinként  $\alpha$ -ciklodextrint alkalmazunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy ciklodextrinként  $\beta$ -ciklodextrint alkalmazunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy ciklodextrinként  $\gamma$ -ciklodextrint alkalmazunk.

5. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy cellulóz tartalmú rostos anyagként viszkóz rostokat alkalmazunk.

6. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy cellulóz tartalmú rostos anyagként foszlatott papír vattát alkalmazunk.

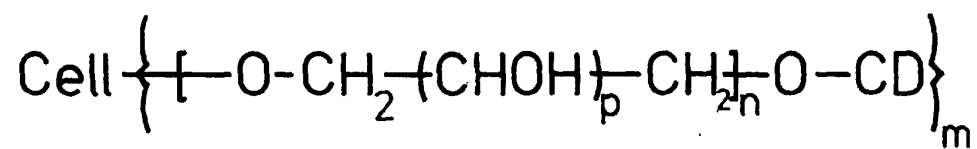
7. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy cellulóz tartalmú rostos anyagként tölgyfakéreg őrleményt alkalmazunk.

8. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy cellulóz tartalmú rostos anyagként szemcsés cellulózt alkalmazunk.

---

1 rajz

---



I.