



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107074982 B

(45)授权公告日 2019.11.05

(21)申请号 201580046592.3

(22)申请日 2015.07.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107074982 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(30)优先权数据
62/029,761 2014.07.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.02.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2015/050707 2015.07.27

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/015148 EN 2016.02.04

(73)专利权人 阿诺梅拉有限公司
地址 加拿大魁北克

(72)发明人 马克·P·安德鲁斯
蒂莫西·莫斯

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 顾晋伟 蔡胜有

(51)Int.Cl.
C08B 15/04(2006.01)
A61K 8/73(2006.01)
G01K 11/16(2006.01)

(56)对比文件
CN 103827146 A, 2014.05.28,
CN 102675475 A, 2012.09.19,
CN 1761531 A, 2006.04.19,
审查员 谢昕

权利要求书3页 说明书16页 附图9页

(54)发明名称

用于产生官能化纳米晶纤维素的方法和由此产生的官能化纳米晶纤维素

(57)摘要

提供一种用于产生官能化纳米晶纤维素的方法,所述方法包括以下步骤:提供纤维素、将所述纤维素与过氧化物混合,由此产生反应混合物,并且加热所述反应混合物,并且/或者将所述反应混合物暴露于UV辐射。还提供通过这种方法产生的官能化纳米晶纤维素。

1. 一种用于产生纳米晶体形式的官能化纳米晶纤维素的方法, 所述纳米晶体的宽度在2nm至20nm之间并且长度在80nm至250nm之间, 所述方法包括以下步骤:

(a) 提供纤维素,

(b) 将所述纤维素与过氧化物混合, 从而产生反应混合物, 以及

(c) 加热并且/或者(c') 暴露包含所述纤维素和所述过氧化物的所述反应混合物于UV辐射直到所述纤维素被所述过氧化物水解和氧化成羧化纳米晶纤维素,

其中在不存在无机酸和无机过硫酸盐的情况下进行所述步骤(c) 和/或(c'), 所述步骤(c) 和/或(c') 从而产生作为所述官能化纳米晶纤维素的羧化纳米晶纤维素, 其中所述羧化纳米晶纤维素不含表面硫酸根基团。

2. 如权利要求1所述的方法, 其中所述过氧化物是过氧化氢、有机过氧化物或其混合物。

3. 如权利要求2所述的方法, 其中所述过氧化物是水性过氧化氢。

4. 如权利要求1所述的方法, 其中所述过氧化物以10%至40%之间的浓度存在于所述反应混合物中。

5. 如权利要求4所述的方法, 其中所述过氧化物以10%与30%之间的浓度存在于所述反应混合物中。

6. 如权利要求5所述的方法, 其中所述过氧化物以20%与30%之间的浓度存在于所述反应混合物中。

7. 如权利要求1所述的方法, 其中所述反应混合物在步骤(c) 中在高达并包括回流温度的温度下加热。

8. 如权利要求7所述的方法, 其中步骤(c) 中的所述温度在50℃与回流温度之间。

9. 如权利要求8所述的方法, 其中步骤(c) 中的所述温度在100℃与回流温度之间。

10. 如权利要求9所述的方法, 其中步骤(c) 中的所述温度是回流温度。

11. 如权利要求1所述的方法, 其中所述反应混合物在步骤(c') 中暴露于200至350nm范围内的UV辐射。

12. 如权利要求11所述的方法, 其中所述反应混合物在步骤(c') 中暴露于260至280nm范围内的UV辐射。

13. 如权利要求1所述的方法, 其中所述反应混合物在步骤(c') 过程中处于15℃-30℃范围内的温度下。

14. 如权利要求13所述的方法, 其中所述反应混合物在步骤(c') 过程中处于20℃至25℃范围内的温度下。

15. 如权利要求1所述的方法, 其中进行步骤(c) 而不进行步骤(c') 。

16. 如权利要求1所述的方法, 其中进行步骤(c') 而不进行步骤(c) 。

17. 如权利要求1所述的方法, 其中步骤(c) 和(c') 连续地进行。

18. 如权利要求1所述的方法, 其中步骤(c) 和(c') 的至少一部分同时进行。

19. 如权利要求1所述的方法, 其中步骤(c) 和(c') 的全部同时进行。

20. 如权利要求1所述的方法, 其还包括使所述官能化纳米晶纤维素成盐的步骤(d), 从而产生作为另外的官能化纳米晶纤维素的纳米晶纤维素羧酸盐。

21. 如权利要求20所述的方法, 其还包括通过以下步骤使所述纳米晶羧酸盐纤维素的

表面带正电荷的步骤(e)：

(e') 提供所述纳米晶纤维素羧酸盐的水性悬浮液，

(e'') 将所述悬浮液与水溶性阳离子聚电解质混合以形成反应混合物，以及

(e''') 超声处理所述反应混合物，从而产生作为另外的官能化纳米晶纤维素的具有正表面电荷的纳米晶纤维素羧酸盐的水性悬浮液。

22. 如权利要求1所述的方法，其还包括分离所述官能化纳米晶纤维素的步骤(f)。

23. 如权利要求22所述的方法，其中所述分离通过离心进行。

24. 如权利要求22所述的方法，其中所述分离通过渗滤进行。

25. 如权利要求1所述的方法，其还包括喷雾干燥所述官能化纳米晶纤维素的步骤(g)。

26. 如权利要求1所述的方法，其还包括循环利用未反应的过氧化物的步骤(h)。

27. 通过根据权利要求1至26中任一项所述的方法而产生的官能化纳米晶纤维素，其中所述官能化纳米晶纤维素为羧化纳米晶纤维素或纳米晶纤维素羧酸盐，并且其中所述官能化纳米晶纤维素呈宽度在2nm至20nm之间并且长度在80nm至250nm之间的纳米晶体形式，以及其中所述羧化纳米晶纤维素或纳米晶纤维素羧酸盐不含表面硫酸根基团。

28. 如权利要求27所述的官能化纳米晶纤维素，其不含硫酸根基团。

29. 如权利要求27所述的官能化纳米晶纤维素，其是羧化纳米晶纤维素。

30. 如权利要求29所述的官能化纳米晶纤维素，其是纳米晶纤维素羧酸盐。

31. 如权利要求30所述的官能化纳米晶纤维素，其为纳米晶纤维素碱金属羧酸盐。

32. 如权利要求31所述的官能化纳米晶纤维素，其是纳米晶纤维素羧酸钠。

33. 如权利要求27所述的官能化纳米晶纤维素，其具有负表面电荷。

34. 如权利要求27所述的官能化纳米晶纤维素，其为由一层阳离子聚电解质覆盖的纳米晶纤维素羧酸盐。

35. 如权利要求34所述的官能化纳米晶纤维素，其具有正表面电荷。

36. 如权利要求27所述的官能化纳米晶纤维素，其中所述纤维素纳米晶的宽度在5nm至10nm之间，并且长度在100nm与150nm之间。

37. 如权利要求27所述的官能化纳米晶纤维素，其为干燥的粉末形式。

38. 如权利要求37所述的官能化纳米晶纤维素，其中所述粉末是白色的。

39. 如权利要求27所述的官能化纳米晶纤维素，其以球形颗粒的形式聚集。

40. 如权利要求39所述的官能化纳米晶纤维素，其中所述球形颗粒的尺寸为1 μ m至9 μ m。

41. 如权利要求39所述的官能化纳米晶纤维素，其中所述官能化纳米晶纤维素已被喷雾干燥。

42. 如权利要求27所述的官能化纳米晶纤维素作为湿度指示剂的用途。

43. 如权利要求30所述的官能化纳米晶纤维素作为湿度指示剂的用途。

44. 一种湿度指示剂，其包含如权利要求27所述的官能化纳米晶纤维素。

45. 一种湿度指示剂，其包含如权利要求30所述的官能化纳米晶纤维素。

46. 如权利要求27所述的官能化纳米晶纤维素在制造化妆品制剂中的用途。

47. 如权利要求39所述的官能化纳米晶纤维素在制造化妆品制剂中的用途。

48. 如权利要求47所述的用途，其中所述官能化纳米晶纤维素是具有正表面电荷的羧化纳米晶纤维素或纳米晶纤维素羧酸盐。

49. 一种化妆品制剂,其包含如权利要求27所述的官能化纳米晶纤维素。
50. 一种化妆品制剂,其包含如权利要求39所述的官能化纳米晶纤维素。
51. 如权利要求50所述的化妆品制剂,其中所述官能化纳米晶纤维素是具有正表面电荷的羧化纳米晶纤维素或纳米晶纤维素羧酸盐。

用于产生官能化纳米晶纤维素的方法和由此产生的官能化纳米晶纤维素

[0001] 相关申请的交叉引用

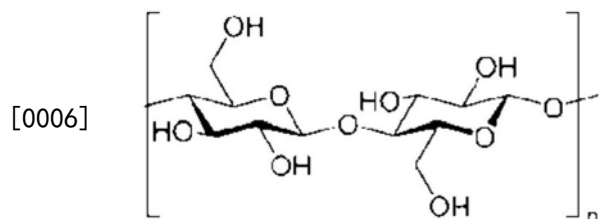
[0002] 本申请根据美国法典第35篇第119条(e)款来要求于2014年7月28日提交的美国临时申请序列号62/029,761的权益。以上所有文献都以引用方式并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及一种用于产生官能化纳米晶纤维素的方法以及由这种方法产生的官能化纳米晶纤维素。更具体地,本发明涉及一种由原生物质来产生官能化纳米晶纤维素的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 纤维素是亲水性半结晶有机聚合物,是在生物圈中天然产生的多糖。它是植物、人/藻类以及真菌样微生物(称为卵菌纲)的细胞壁的结构材料。工业上,纤维素主要衍生自木浆和棉花。纤维素被自然地组织成连接的聚(β -1,4-吡喃葡萄糖)单元的长直链。这些链通过强的分子内和分子间氢键组装成高度结晶的1.5-3.5nm宽的纳米纤丝。无序(非晶态)纤维素区域可以存在于这些结晶域之间。纳米纤丝组装成更大的微纤丝。纤维素聚合物链之间广泛的氢键使得纤维素在水中极其耐溶解。



[0007] 纤维素

[0008] 纤维素可以转化成微晶纤维素,其为粉末状形式,在药物片剂中用作惰性填料,并且在化妆品和加工食品中用作增稠剂和稳定剂。

[0009] 纤维素纳米纤丝状域通常被称为纳米纤维素。在某些条件下,这些域可以通过强化化学酸、强机械力或通过特定的酶而彼此分离。通过破坏非晶区中的化学键,纤维素可以转化成纤维素纳米晶,也称为纤维素晶须、纳米晶纤维素(NCC)或晶体纳米纤维素(CNC)。

[0010] NCC通常通过木浆组分的水解来制备,其中纸浆中的纤维素的非晶区被分解以释放纳米晶。具体地说,NCC通过使用浓硫酸的酸水解来制备。硫酸程序用硫酸根($-O-SO_3^-$)基团来酯化NCC的表面。当纤维素衍生自单一来源时,在固定条件下的硫酸法可以产生尺寸相当均匀的晶粒。盐酸、氢溴酸和混合的乙酸-硝酸也能够水解纤维素以产生NCC,而不向表面添加酯官能团。当在高温下使用时,无机过硫酸盐,如过硫酸铵,可以在一个步骤中由植物生物质来产生纳米晶纤维素。如此产生的NCC改性成具有不同的量的羧酸($-COOH$)基团(显然地位于吡喃葡萄糖环的C6位置)。

[0011] 制备NCC的硫酸水解法已经缩放到工业过程;但是这种方法具有几个缺点:因为它由于使用腐蚀性硫酸而需要大量的设备资本投资和操作费用,所以是昂贵的;它需要提高

酸性物质处理、废物处置和处理的安全水平；它需要用碱和/或漂白化学品预处理纤维素源以去除木质素、果胶和半纤维素形式的非-纤维素含量。此外，工业硫酸法向NCC赋予硫酸酯基团；但这些NCC不容易进行化学修饰。

[0012] 对NCC的表面进行化学修饰是非常需要的。此举确实可以使NCC更易于悬浮在有机溶剂中，或使其更具化学活性地用于与药物化合物、染料分子、制备聚合物复合材料的单体分子、柔性塑料膜和其中材料的特性可能通过添加NCC而改变的其他物质组合物的结合。迄今为止，出于这些目的而修饰NCC的大多数程序依赖于乳化剂的使用和吡喃葡萄糖羟基部分处的非均相化学反应。在一些情况下，吡喃葡萄糖环的C6位置是被靶向的，因为其显示出关于化学官能化的选择性反应性，而不破坏己糖环结构的化学键（降解）。

[0013] 用于化学修饰的化学通用官能团是羧酸基团。常规地，羧酸基团通过称为TEMPO氧化的方法或通过高碘酸盐氧化引入。高碘酸氧化破坏己糖环结构。由于化学处理的成本和复杂性，在C6位置引入羧酸的这些方法不具有工业规模。

[0014] 现在转到另一个主题，氧化剂（诸如过氧化氢）通常用于漂白木浆。漂白是将纸浆的颜色改变为白色的化学过程。过氧化氢可以通过吸收紫外线而降解成羟基自由基。因而，羟基自由基将氧化一些有机化合物。以这种方式，过氧化氢作为漂白剂的作用可以通过紫外光的施加来改变。过一硫酸（卡罗酸）是由过氧化氢与硫酸反应制备的漂白氧化剂。由丙酮与卡罗酸反应产生的二甲基二环氧乙烷表现如同漂白剂。如过硫酸铵的过硫酸盐也可以与金属离子催化剂组合用于漂白纸浆。尽管对这些漂白系统感兴趣，但是它们与现有能量回收系统的不相容、对安全性的担心以及对环境的影响阻止了广泛的工业应用。

[0015] 转到又一个主题，木质素是在可以制造漂白（白色）纸之前从纸浆中去除的材料。木质素是植物的次级细胞壁的主要部分。它是芳香醇的复合聚合物。单独的过氧化氢对残余木质素显示出有限的反应性。自20世纪80年代以来，过氧化氢与分子氧组合已用于去木质素。通常，过氧化氢用碱、使用酸预处理的二亚乙基三胺五乙酸（DTPA）来活化，或与氰化物、多金属氧酸盐或金属阳离子组合以增强其与氧的相互作用。在过氧化物阶段之前用过氧甲酸预处理纸浆似乎增强了去木质素。过乙酸也已用于去木质素。所述过乙酸通过在硫酸催化剂存在下将乙酸与过氧化氢混合来制备。

[0016] 在又一个主题上，已知某些阳离子聚电解质可以与纤维素表面结合以在纤维素的表面上赋予正电荷。例如，美国专利号6,238,521教导了聚二烯丙基二甲基氯化铵（PDDA，也称为聚季铵盐-6）可以用作造纸工艺中的湿端添加剂。另外，Randall等在美国专利号8,541,352中教导，阳离子聚合物可以用于赋予材料（如头发和织物）所需的表面特性。

[0017] 在另一个主题上，存在对向使用者给予自然外观的化妆粉底的需要，所述化妆粉底提供类似或复制健康皮肤外观即健康光泽和自然颜色的自然光泽。然而，很难有一种粉底化妆品，其同时覆盖皮肤瑕疵、创建均匀肤色并且产生干净和清透皮肤的健康且充满活力的光泽。这些理想的特性是难以同时满足的。许多研究一直致力于了解皮肤的光学特性。这些研究集中在皮肤的光学特性，包括光的吸收、散射、透射、反射和空间能量分布（Nishikata等，Cosmetics and Toiletries, 112, 39-55, 1997; G. Baranoski和A. Krishnaswamy, An Introduction to Light Interaction with Human Skin, Revista de Informatica Teorica e Aplicada (RITA) XI, 第1期, 2004, 33-60)。有时，球形颗粒用于赋予增强的触感（feel）。WO 00/15720公开了掺入显示出高光散射的球形SiO₂颗粒的颜料

混合物。一些颗粒用TiO₂涂覆,并且一些用Fe₂O₃涂覆。从现有技术中,已知这些填料具有相对良好的皮肤触感。然而,它们具有皮肤上的白色不自然外观的缺点。这部分是由于球体上表面颗粒的存在增加了光散射或衰减(吸收)光的事实。还有一个缺点是这些球形颗粒是由玻璃制成的。因此,期望球形颗粒充当漫射器、反射器和折射器,以便提供具有均匀表面形貌(减少的皱纹和纹路外观)的皮肤外观,同时提供自然的健康光泽、模仿自然皮肤光泽的透明和半透明质感。还期望具有表现出这些特性并且还衍生自自然或可再生资源,优选衍生自纤维素制品或纤维素生物质的球形颗粒。

[0018] 在最后一个主题上,注意到,常规地,通过共价连接烷基铵盐可以向硫酸化纳米晶纤维素赋予正表面电荷。例如,Gray等(M.Hasani,E.Cranston,G.Westman和D.Gray,Soft Matter,2008,4,2238-2244)描述了通过共价连接环氧丙基三甲基氯化铵而在纳米晶纤维素上产生正表面电荷的方法。这种反应需要改变纳米晶纤维素的晶体结构的碱性条件(升高的pH)。

发明概要

[0019] 根据本发明,提供:

[0020] 1.一种用于产生官能化纳米晶纤维素的方法,所述方法包括以下步骤:

[0021] (a) 提供纤维素,

[0022] (b) 将所述纤维素与过氧化物混合,从而产生反应混合物,以及

[0023] (c) 加热反应混合物,并且/或者

[0024] (c') 将反应混合物暴露于UV辐射,进行步骤(c)和/或(c'),从而产生作为所述官能化纳米晶纤维素的羧化纳米晶纤维素。

[0025] 2.如第1项所述的方法,其中过氧化物是过氧化氢、有机过氧化物或其混合物。

[0026] 3.如第2项所述的方法,其中过氧化物是过氧化氢水溶液。

[0027] 4.如第1至3项中任一项所述的方法,其中过氧化物以约10%至约40%之间的浓度存在于反应混合物中。

[0028] 5.如第4项所述的方法,其中过氧化物以约10%与约30%之间的浓度存在于反应混合物中。

[0029] 6.如第5项所述的方法,其中过氧化物以约20%与约30%之间的浓度存在于反应混合物中。

[0030] 7.如第1至6项中任一项所述的方法,其中反应混合物在步骤(c)中在高达并包括回流温度的温度下加热。

[0031] 8.如第7项所述的方法,其中步骤(c)中的温度在约50℃与回流温度之间。

[0032] 9.如第8项所述的方法,其中步骤(c)中的温度在约100℃至回流温度之间。

[0033] 10.如第9项所述的方法,其中步骤(c)中的温度是回流温度。

[0034] 11.如第1至10项中任一项所述的方法,其中反应混合物在步骤(c')中暴露于约200至约350nm范围内的UV辐射。

[0035] 12.如第11项所述的方法,其中反应混合物在步骤(c')中暴露于约260至约280nm范围内的UV辐射。

[0036] 13.如第1至12项中任一项所述的方法,其中反应混合物在步骤(c')过程中处于15

℃-30℃范围内的温度下。

[0037] 14. 如第13项所述的方法, 其中反应混合物在步骤(c')过程中处于约20℃至约25℃范围内的温度下。

[0038] 15. 如第1至14项中任一项所述的方法, 其中进行步骤(c)而不进行步骤(c')。

[0039] 16. 如第1至14项中任一项所述的方法, 其中进行步骤(c')而不进行步骤(c)。

[0040] 17. 如第1至14项中任一项所述的方法, 其中步骤(c)和(c')连续地进行。

[0041] 18. 如第1至12项中任一项所述的方法, 其中步骤(c)和(c')的至少一部分同时进行。

[0042] 19. 如第1至12项中任一项所述的方法, 其中步骤(c)和(c')的全部同时进行。

[0043] 20. 如第1至19项中任一项所述的方法, 其还包括使官能化纳米晶纤维素的步骤(d), 从而产生作为另外的官能化纳米晶纤维素的纳米晶纤维素羧酸盐。

[0044] 21. 如第20项所述的方法, 其还包括通过以下步骤使纳米晶羧酸盐纤维素的表面带正电荷的步骤(e):

[0045] (e') 提供纳米晶纤维素羧酸盐的水性悬浮液,

[0046] (e'') 将所述悬浮液与水溶性阳离子聚电解质混合以形成反应混合物, 以及

[0047] (e''') 超声处理反应混合物, 从而产生作为另外的官能化纳米晶纤维素的具有正表面电荷的纳米晶纤维素羧酸盐的水性悬浮液。

[0048] 22. 如第1至21项中任一项所述的方法, 其还包括分离官能化纳米晶纤维素的步骤(f)。

[0049] 23. 如第22项所述的方法, 其中所述分离通过离心进行。

[0050] 24. 如第22项所述的方法, 其中所述分离通过渗滤进行。

[0051] 25. 如第1至24项中任一项所述的方法, 其还包括喷雾干燥官能化纳米晶纤维素的步骤(g)。

[0052] 26. 如第1至25项中任一项所述的方法, 其还包括循环利用未反应的过氧化物的步骤(h)。

[0053] 27. 通过根据第1至26项中任一项所述的方法而产生的官能化纳米晶纤维素。

[0054] 28. 如第27项所述的官能化纳米晶纤维素, 其是羧化纳米晶纤维素。

[0055] 29. 如第27项所述的官能化纳米晶纤维素, 其是纳米晶纤维素羧酸盐。

[0056] 30. 如第30项所述的官能化纳米晶纤维素, 其是纳米晶纤维素羧酸钠。

[0057] 31. 如第27至30项中任一项所述的官能化纳米晶纤维素, 其具有负表面电荷。

[0058] 32. 如第27至30项中任一项所述的官能化纳米晶纤维素, 其具有正表面电荷。

[0059] 33. 如第27至32项中任一项所述的官能化纳米晶纤维素, 其包括宽度在约2nm至约20nm之间并且长度在约80nm与约250nm之间的纤维素纳米晶。

[0060] 34. 如第33项所述的官能化纳米晶纤维素, 其中纤维素纳米晶的宽度在约5nm至约10nm之间, 并且长度在约100nm与约150nm之间。

[0061] 35. 如第27至34项中任一项所述的官能化纳米晶纤维素, 其为干燥粉末形式。

[0062] 36. 如第35项所述的官能化纳米晶纤维素, 其为球形颗粒的形式。

[0063] 37. 如第35或36项所述的官能化纳米晶纤维素, 其中官能化纳米晶纤维素已被喷雾干燥。

- [0064] 38.如第27至34项中任一项所述的官能化纳米晶纤维素作为湿度指示剂的用途。
- [0065] 39.如第29或30项所述的官能化纳米晶纤维素作为湿度指示剂的用途。
- [0066] 40.一种湿度指示剂,其包含如第27至33项中任一项所述的官能化纳米晶纤维素
- [0067] 41.一种湿度指示剂,其包含如第29或30项所述的官能化纳米晶纤维素。
- [0068] 42.如第27至37项中任一项所述的官能化纳米晶纤维素在制造化妆品制剂中的用途。
- [0069] 43.如第35至37项中任一项所述的官能化纳米晶纤维素在制造化妆品制剂中的用途。
- [0070] 44.如第43项所述的用途,其中官能化纳米晶纤维素是具有正表面电荷的羧化纳米晶纤维素或纳米晶纤维素羧酸盐。
- [0071] 45.一种化妆品制剂,其包含如第27至37项中任一项所述的官能化纳米晶纤维素。
- [0072] 46.一种化妆品制剂,其包含如第35至37项中任一项所述的官能化纳米晶纤维素。
- [0073] 47.如第46项所述的化妆品制剂,其中官能化纳米晶纤维素是具有正表面电荷的羧化纳米晶纤维素或纳米晶纤维素羧酸盐。
- [0074] 48.一种用于使纳米晶纤维素的表面带正电荷的方法,所述方法包括以下步骤:
- [0075] a.提供纳米晶纤维的水性悬浮液,
- [0076] b.将所述悬浮液与水溶性阳离子聚电解质混合以形成反应混合物,以及
- [0077] c.超声处理反应混合物,从而获得具有正表面电荷的纳米晶纤维素的水性悬浮液。
- [0078] 附图简述
- [0079] 在附图中:
- [0080] 图1是实施例1中产生的羧化NCC的透射电子显微照片(TEM);
- [0081] 图2是实施例1中产生的羧化NCC的粉末X射线衍射(XRD)图案;
- [0082] 图3是实施例1中产生的羧化NCC的FTIR光谱;
- [0083] 图4是实施例2中产生的NCC羧酸钠的透射电子显微照片(TEM);
- [0084] 图5是实施例2中产生的NCC羧酸钠的粉末XRD图案;
- [0085] 图6是实施例2中产生的NCC羧酸钠的钠盐形式的FTIR光谱;
- [0086] 图7是实施例3中产生的NCC羧酸钠的透射电子显微照片(TEM);
- [0087] 图8是实施例3中产生的NCC羧酸钠的粉末XRD图案;
- [0088] 图9是实施例3中产生的NCC羧酸钠的FTIR光谱;
- [0089] 图10是实施例7中产生的带正电荷的NCC的透射电子显微照片(TEM);
- [0090] 图11是如实施例8中制备的喷雾干燥的(A)NCC和(B)NCC+颗粒的扫描电子显微照片(SEM);
- [0091] 图12是如实施例8中制备的喷雾干燥的(A)NCC和(B)NCC+颗粒的反射光谱和作为比较的氮化硼的反射光谱(虚线)。
- [0092] 图13是(A)羧化NCC和(B)NCC+在60天之后的喷雾干燥颗粒的光学显微照片,二者均如实施例8中制备,并且均分散在水、乙酸乙酯或Salacos 222油中。

具体实施方案

[0093] 现在更详细地讨论本发明,提供一种用于产生官能化纳米晶纤维素的方法以及由这种方法产生的官能化纳米晶纤维素

[0094] 用于产生官能化纳米晶纤维素的方法

[0095] 在本发明的第一方面,提供了一种用于产生官能化纳米晶纤维素的方法。这种方法包括以下步骤:

[0096] (a) 提供纤维素,

[0097] (b) 将所述纤维素与过氧化物混合,从而产生反应混合物,以及

[0098] (c) 加热反应混合物,并且/或者

[0099] (c') 将反应混合物暴露于UV辐射。

[0100] 这种方法利用了如下事实:如本发明人惊奇地发现的,过氧化物可以用于从纤维素成功地产生纳米晶纤维素。

[0101] 在步骤(a)处提供的纤维素可以具有各种来源。适当的生物质来源可以是例如经过广泛处理以去除木质素的基于纤维素的材料(例如纸)、木浆、微晶纤维素、微纤丝化纤维素等。有利地,纤维素来源可以是原植物生物质,其可以是木屑、锯屑、纸板、大麻、亚麻属(亚麻)、来自谷物茎秆的秸秆,以及其他来源。纤维素来源还可以是粉末的形式。

[0102] 过氧化物可以是过氧化氢(H_2O_2)、有机过氧化物或其混合物。有机过氧化物可以是所谓的5.2类有机过氧化物(根据IMO危险货物类)。这些有机过氧化物包括具有连接基-O-O-的过氧化物,并且可被认为是过氧化氢的衍生物,其中一个或多个氢原子被有机官能团替代。这些有机过氧化物包括式 $ROOR'$ 的有机过氧化物,其中R是烷基、烷酰基、烷氧基羰基、芳基、芳酰基或芳氧基羰基,并且R'是H、烷基、烷酰基、烷氧基羰基、芳基、芳酰基或芳氧基羰基;烷基、烷酰基、烷氧基羰基、芳基、芳酰基或芳氧基羰基是未取代的或取代的。烷基的非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、丁基和叔丁基;烷酰基的非限制性实例包括乙酰基、丙酰基和丁酰基;烷氧基羰基的非限制性实例包括碳酸酯,诸如碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯;芳基的非限制性实例包括苯基、苄基、氯苄基、萘基、噻吩基、吡啶基;芳酰基的非限制性实例包括苯酰基和萘酰基;芳氧基羰基的非限制性实例包括碳酸酯,诸如碳酸苯酯和碳酸萘酯。

[0103] 有机过氧化物的非限制性实例包括:

[0104] • 式 $R_1-O-O-R_1$ 的二烷基过氧化物,其中 R_1 表示相同或不同的烷基;

[0105] • 式 $R_2-O-O-R_2$ 的二芳基过氧化物,其中 R_2 表示相同或不同的芳基,例如过氧化二苄基;

[0106] • 式 $R_3-O-O-H$ 的氢过氧化物,其中 R_3 是烷基或芳基;

[0107] • 式 $R_3-C(=O)-O-O-H$ 的过氧羧酸,其中 R_3 是烷基或芳基;

[0108] • 式 $R_4-C(=O)-O-O-C(=O)-R_4$ 的二酰基过氧化物,其中 R_4 表示相同或不同的烷基或芳基,例如过氧化二苯甲酰;

[0109] • 式 $R_4-O-C(=O)-O-O-C(=O)-O-R_4$ 的过氧化物二碳酸酯,其中 R_4 如上所定义,例如二正丙基过氧二碳酸酯;

[0110] • 式 $R_4-O-O-C(=O)-R_4$ 的过氧化酯,其中 R_4 如上所定义;以及

[0111] • 式 $R_4-O-O-C(=O)-O-R_4$ 的烷基过氧化碳酸酯,其中 R_4 如上所定义。

[0112] 在实施方案中,有机过氧化物是过氧化二苯甲酰或过氧羧酸。优选地,过氧化物是或包括 H_2O_2 。

[0113] 通常,反应混合物中的过氧化物可以为在10%至40%范围内,优选是20%的浓度。如本领域技术人员所熟知的,当使用过氧化物时,特别是在较高浓度下,应当注意避免爆炸。

[0114] 反应混合物通常还将包含溶剂,通常为水性溶剂,通常为水。值得注意的是,这种溶剂可以是其中商业提供过氧化物的溶剂。

[0115] 在实施方案中,过氧化物是水性过氧化氢。在这些实施方案中,反应混合物中的水性过氧化氢在水中可以为在10%至40%范围内,优选是30%的浓度。

[0116] 当通过加热或UV辐射向系统提供能量时,过氧化物将水解纤维素以提供带有羧基($-COOH$)的纳米晶纤维素。

[0117] 在步骤(c)处,反应混合物在高于室温至并包括回流温度的温度下加热。应注意,较高的温度往往加快反应。在实施方案中,此温度在约 $50^{\circ}C$ 与回流温度之间(所述回流温度取决于烧瓶中的纤维素材料的质量和过氧化氢的初始浓度)。优选地,此温度在约 $70^{\circ}C$ 与回流温度之间。更优选地,此温度是回流温度。

[0118] 在步骤(c')处,反应混合物暴露于紫外(UV)辐射。这种UV辐射可以在约200至约350nm范围内,优选在约260至约280nm范围内。较短波长的辐射给出较高的键断裂可能性。较大的剂量(强度和时间的乘积)将给出较高的键断裂可能性。

[0119] UV暴露可以在室温左右或者略低于或高于室温的温度下进行,例如在 $15^{\circ}C$ - $30^{\circ}C$ 范围内,例如在约 $20^{\circ}C$ 至约 $25^{\circ}C$ 范围内的温度下进行。然而,UV暴露也可以在更高的温度下进行。换句话说,步骤(c)和(c')的部分或全部可以同时进行。当然,步骤(c)和(c')也可以连续地(以任何顺序)进行。可选地,可以仅进行步骤(c)和(c')中的一个。

[0120] 在步骤(c)和(c')期间,优选搅拌反应混合物,因为这使反应混合物均化,从而使反应容易进行。

[0121] 步骤(c)和(c')通常持续约30分钟与约12小时之间。它们可以持续例如约8小时。步骤(c)和(c')的长度将取决于所需的产率、所用纤维素来源、反应混合物的温度,以及UV辐射的强度。例如,在不存在UV光的情况下可能需要通过加热过氧化物高达8小时来产生NCC。当混合物在室温下单独用UV光照射时,可能需要12小时或更多小时来由过氧化物将生物质转化成NCC。

[0122] 有利地,步骤(c)和(c')在不存在以下项的情况下进行:

- [0123] • 无机酸(诸如硫酸、盐酸、氢溴酸、过一硫酸、乙酸-硝酸混合物),
- [0124] • 除上述过氧羧酸之外的有机酸(诸如乙酸,二亚乙基三胺五乙酸),
- [0125] • 无机过硫酸盐(诸如过硫酸铵),
- [0126] • 碱,
- [0127] • 氰化物,
- [0128] • 多金属氧酸盐,和/或
- [0129] • 金属阳离子。

[0130] 羧化纳米晶纤维素

[0131] 通过上述方法制备的官能化纳米晶纤维素具有表面羧基($-COOH$),并且以下也称

为羧化纳米晶纤维素或称为“酸形式”。这种官能化可以是有利的,因为这些基团是用于进一步化学修饰的便利把手(handle)。另外,除非进一步修饰,否则通过上述方法产生的羧化纳米晶纤维素基本上不含表面硫酸根基团,所述硫酸根基团而是通过用于产生纳米晶纤维素的其他方法引入。

[0132] 通常,通过上述方法产生的羧化纳米晶纤维素由宽度尺寸为2至20nm并且长度尺寸为80-250nm,例如宽度尺寸为5至10nm并且长度尺寸为150-200nm的纤维素纳米晶组成。

[0133] 通常,羧化纳米晶纤维素以水(其用作反应溶剂)中的沉淀物形式获得。然后还可以将其分离/纯化,喷雾干燥或改性。所有这些选项将在下面描述。

[0134] 在一方面,本发明提供通过上述方法产生并如上所述的羧化纳米晶纤维素。

[0135] 任选的附加步骤(d)-成盐作用

[0136] 在实施方案中,本发明的方法还包括使如上产生的羧化纳米晶纤维素成盐的步骤(d),以产生作为另外的官能化纳米晶纤维素的纳米晶纤维素羧酸盐。

[0137] 这种盐优选是碱金属盐,并且所产生的官能化NCC是纳米晶纤维素碱金属羧酸盐。

[0138] 成盐作用可以例如,通过使官能化纳米晶纤维素中的羧基与适当的碱反应来实现。例如,氢氧化钠将使羧化纳米晶纤维素的羧基(-COOH)的至少一部分转化成羧酸钠(-COO⁻Na)基团(下文这种特定的NCC将被称为纳米晶纤维素羧酸钠盐)。

[0139] 纳米晶纤维素羧酸盐

[0140] 纳米晶纤维素羧酸盐,例如碱金属盐,诸如钠盐,例如通常以水(其用作反应溶剂)中悬浮液的形式获得。

[0141] 这些盐通常具有负表面电荷。

[0142] 它们通常为具有与上述讨论的尺寸大致相同的尺寸的纤维素纳米晶体形式。

[0143] 这些纳米晶纤维素羧酸盐可以被进一步分离/纯化、喷雾干燥或改性。所有这些选项将在下面描述。

[0144] 在一方面,本发明提供通过上述方法产生并如上所述的纳米晶纤维素羧酸盐。

[0145] 任选的附加步骤(e)-使表面带正电荷

[0146] 在实施方案中,本发明的方法还包括使上述纳米晶纤维素羧酸盐的表面带正电荷的步骤(e)。这可以通过以下步骤来实现:

[0147] (e') 提供纳米晶纤维素羧酸盐的水性悬浮液,

[0148] (e'') 将所述悬浮液与水溶性阳离子聚电解质混合以形成反应混合物,以及

[0149] (e''') 超声处理反应混合物,从而获得作为另外的官能化纳米晶纤维素的具有正表面电荷的纳米晶纤维素羧酸盐的悬浮液。

[0150] 关于步骤(e'),应注意,当适用时,所提供的水性悬浮液可以从步骤(d)获得的。换句话说,步骤(d)的产物可以直接用于步骤(e')。

[0151] 合适的阳离子聚电解质的实例包括但不限于,例如在个人护理产品工业中众所周知的聚季铵盐种类。聚季铵盐被鉴定为聚季铵盐-1、-2、-4、-5至-20、-22、-24、-27至-37、-39、-42、-44至-47。优选的聚季铵盐是聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA,也称为聚季铵盐-6)。其他阳离子聚合物包括聚(乙烯亚胺)、聚-L-赖氨酸、聚(酰胺基胺)和聚(氨基-共-酯)。

[0152] 如下面实施例7所示,可以通过监测 ζ 电位来跟踪反应的推进。

[0153] 这种方法利用了水溶性阳离子聚电解质与阴离子羧酸盐表面基团之间的强静电

结合。

[0154] 这种方法是有用的,因为对于一些应用,可能期望改变表面电位,使得它们具有正表面电荷。实际上,在一些情况下,具有带有正电位的纳米晶纤维素可能是有益的。

[0155] 这种方法也是有用的,因为其产生其中表面电荷被逆转而不降低纳米晶纤维素的分散性的水性悬浮液。实际上,关于纳米晶纤维素,特别是关于纳米晶纤维素的羧酸根阴离子,需要分散单个纳米晶粒。实际上,这样小规模分散是所期望的,因为:

[0156] a. 众所周知复合材料(如聚合物复合材料)的机械特性取决于分散程度;

[0157] b. 当提供单个纳米晶粒时,可以更有效地涂覆或改性纳米晶;以及

[0158] c. 包含单个纳米晶粒和其他组分(如聚合物)的复合材料的固体膜可以光学透明的形式产生,并且透明的纳米复合材料固体膜状态不能由聚集的纳米晶纤维素产生。

[0159] 具有正表面电荷的纳米晶纤维素羧酸盐

[0160] 上述方法产生具有正表面电荷的纳米晶纤维素羧酸盐的水性悬浮液。更具体地,具有正表面电荷的纳米晶纤维素羧酸盐为单个纤维素纳米晶粒的形式,其中纳米晶粒的表面已呈现为正电。由于起始纳米晶纤维素羧酸盐具有负表面电荷,这意味着表面电荷已被逆转。

[0161] 具有正表面电荷的纳米晶纤维素羧酸盐还可被进一步分离/纯化或喷雾干燥。这两个选项均将在下面描述。

[0162] 在一方面,本发明提供通过上述方法产生并如上所述的具有正表面电荷的纳米晶纤维素羧酸盐。

[0163] 用于使表面带正电荷的方法不受限制

[0164] 使官能化纳米晶纤维素的表面带正电的上述方法不限于前述部分中所述的纳米晶纤维素羧酸盐。其他类型的纳米晶纤维素,特别是带有负电荷的那些,可以被转化成正电荷。其他纳米晶纤维素的一个实例包括硫酸化纳米晶纤维素,以及还包括通过诸如TEMPO氧化的其他方法制备的羧化纳米晶纤维素。

[0165] 在此类情况下,使纳米晶纤维素的表面带正电荷的方法包括以下步骤:

[0166] a. 提供纳米晶纤维的水性悬浮液,

[0167] b. 将所述悬浮液与水溶性阳离子聚电解质混合以形成反应混合物,以及

[0168] c. 超声处理所述反应混合物,从而获得具有正表面电荷的纳米晶纤维素的水性悬浮液。

[0169] 任选的附加步骤(f)-分离

[0170] 通常,如以上所看出,官能化纳米晶纤维素以沉淀物形式获得,或者在具有正或负表面电荷的羧酸盐的情况下,以固体颗粒在液体中的悬浮液的形式获得。

[0171] 在所有情况下,在实施方案中,所述方法还包括分离官能化纳米晶纤维素的步骤(f)。这种分离可以例如通过离心或渗滤进行。

[0172] 这个步骤具有纯化官能化纳米晶纤维素的另外的优点。

[0173] 步骤(f)可以在步骤(c)、(c')、(d)和(e)中的一个或多个之后和/或在任何这些步骤之间进行。实际上,可能希望进行步骤(f)以纯化最终产物和/或纯化在本文所述的任选步骤之一中使用所述步骤(f)之间的产物。因此,步骤(f)可以在本发明方法的不同阶段处进行数次。

[0174] 任选的附加步骤(g)-喷雾干燥

[0175] 在其他实施方案中,所述方法还包括喷雾干燥官能化纳米晶纤维素的步骤(g)。

[0176] 步骤(g)可以在步骤(c)、(c')、(d)、(e)或(f)之后或在任何这些步骤之间进行。优选地,其在这些步骤之一之后进行,而不在这些步骤之间进行。实际上,如下所讨论,喷雾干燥产生具有所需特征的固体颗粒。因此,优选的是最后进行步骤(g),以获得将体现这些所需特征的最终产物。

[0177] 如上所述,通过上述方法制备的官能化纳米晶纤维素通常以水性悬浮液的形式(对于具有正或负表面电荷的羧酸盐)或以水中沉淀物的形式(对于酸形式)获得。希望有一种获得这些产物的干燥粉末形式的方法。

[0178] 粉末状干燥形式可以通过称为喷雾干燥的方法获得。在这种方法中,使用进料泵将纳米晶纤维素的流体悬浮液推向干燥室。在到达室之前,在通过专门设计成产生小液滴的喷嘴喷射之前,流体与已被加热至入口温度(T_{ir})的热空气短暂混合。液滴尺寸由入口压力控制。干燥室内的高温与微滴的气溶胶的高压排出相结合使得液体几乎瞬时蒸发,从而沉积非常细的干燥粉末。风扇或其他中等真空源用于将热水蒸汽和细颗粒从干燥室抽吸到称为旋风分离器的区域。在旋风分离器中,纳米晶纤维素颗粒与气体分离。水蒸汽从系统中排出,同时颗粒被收集。

[0179] 通常,由此获得的羧化纳米晶纤维素粉末是白色的。相比之下,根据W02011/072365的教义产生的纳米晶纤维素是棕色的。

[0180] 喷雾干燥纳米晶纤维素的优点是产物浓缩为粉末。这使得包装、运输、储存和使用材料更加容易。

[0181] 在羧化纳米晶纤维素或纳米晶纤维素羧酸盐(具有正或负表面电荷)的情况下,喷雾干燥的另一个优点是纳米晶粒可以聚集成球形颗粒,所述球形颗粒的直径可以通过如喷雾干燥单元中的压力和温度的过程变量来控制。球形颗粒在某些商业应用中是需要的,如制造用于制药工业的赋形剂或生产一些化妆产品,所述化妆产品依赖于增强的“触感”和改善皮肤颜色外观和和皱纹减少外观的光学特性。

[0182] 为干燥粉末形式的官能化纳米晶纤维素

[0183] 上述喷雾干燥产生为干燥粉末形式的官能化纳米晶纤维素(酸形式和具有正或负表面电荷的羧酸盐)。更具体地,官能化纳米晶纤维素为球形颗粒的形式。这些颗粒的直径及其直径分布可以被控制。

[0184] 在一方面,本发明提供通过上述方法产生并如上所述的为干燥粉末形式的官能化纳米晶纤维素。

[0185] 任选的附加步骤(h)-循环利用未反应的过氧化物

[0186] 在实施方案中,所述方法还包括循环利用未反应的过氧化物的步骤(h)。这种未反应的过氧化物是在官能化纳米晶纤维素的制备中没有被消耗的过氧化物。例如,这种过氧化物可以在上述方法中重复使用。

[0187] 步骤(h)可以独立于以上讨论的任何和所有任选步骤的存在或不存在来进行。过氧化物一在从起始纤维素形成官能化纳米晶纤维素的反应中起作用,就可以进行步骤(h)。

[0188] 本发明方法的优点

[0189] 如上所讨论,本发明的方法有利地产生用表面羧基($-COOH$)官能化的纳米晶纤维

素,所述纳米晶纤维素可以被改性。

[0190] 此外,在实施方案中,本发明的方法可以呈现一个或多个以下优点。

[0191] • 允许一步法产生羧化NCC。(可能需要进一步纯化。)

[0192] • 减少了对环境的负面影响。

[0193] • 是成本有效的。

[0194] • 不含氯和磷酸盐。

[0195] • 不使用无机化合物和离子。实际上,与在反应后产生硫酸盐和其他无机离子的无机过氧化物(例如过硫酸铵)不同,本发明的方法仅产生作为过氧化氢分解的主要分解产物的水。因此,它不需要处理如无机离子的污染物。

[0196] • 不需要浓酸。因此,其不需要与使用酸相关联的污染物处理或废物管理。使用本方法所涉及的安全性问题也较少。

[0197] • 降低了能量回收的成本。

[0198] • 不需要无机催化剂来氧化生物质。

[0199] • 不需要预处理纤维素来源实际上,与现有技术的酸水解方法相反,其不需要纯化生物质纤维素材料(例如通过蒸汽爆炸或通过漂白)。原生物质的使用可降低NCC生产的成本。

[0200] 潜在应用

[0201] 湿度指示剂-虹彩

[0202] 上述纳米晶纤维素羧酸盐可以显示出虹彩-参见下面的实施例6。这表明它们可以找到应用-例如以干膜和湿膜的形式-作为例如用于食品和药品的湿度指示剂。

[0203] 因此,在本发明的一个方面,提供了包含上述官能化纳米晶纤维素,并且更具体地具有负表面电荷的羧酸盐的湿度指示剂。

[0204] 因此,本发明还涉及这些官能化纳米晶纤维素(例如以干膜或湿膜的形式)作为湿度指示剂的用途。

[0205] 化妆品

[0206] 在本发明的另一方面,提供了包含上述官能化纳米晶纤维素的化妆品制剂。因此,本发明还涉及这些官能化纳米晶纤维素在制造化妆品制剂中的用途。

[0207] 实际上,可通过包含本发明官能化纳米晶纤维素并且更优选为通过喷雾干燥获得的球形颗粒形式的组合物来实现所需的特性和效果。这些球形颗粒可充当漫射器、反射器和折射器。优选地,酸形式或具有正表面电荷的羧酸盐的球形颗粒应当可分散在水和用于配制化妆品制剂的成分中。这种制剂可以是例如粉底、光泽剂、指甲油和口红。

[0208] 定义

[0209] 除非另外在文中指出或明显与上下文矛盾,否则描述本发明的上下文中(特别是在随附权利要求的上下文中)的术语“一(个/种)”和“所述”以及类似指示物视为同时包括单数和复数。

[0210] 除非另有说明,否则术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”应解释为开放式术语(即,意指“包括但不限于”)。

[0211] 除非本文另外指示,否则本文中对值范围的列举仅仅意图用作单独地表示落入所述范围的各单独值的速记方法,并且犹如本文单独描述地那样将各单独值并入本说明书

中。范围内的值的所有子集也并入说明书,如同其单独地在本文中叙述一样。

[0212] 同样地,在本文中具有各种取代基和对于这些取代基所列举的各种自由基的一般化学结构意图作为逐一地提及通过任何自由基任何取代基的组合所获得的每个分子的简写方法。每个单独分子并入说明书,如同其单独地在本文中叙述一样。此外,一般化学结构内的分子的所有子集也并入说明书,如同其单独地在本文中叙述一样。

[0213] 可按任何适合的顺序来执行本文所述的全部方法,除非本文另外指明或上下文明显矛盾。

[0214] 除非另外声明,否则使用的任何和所有实例,或本文中提供的示范性语言(例如“诸如”)仅是为了更好地阐明本发明并且不对本发明的范围构成限制。

[0215] 本说明书中的语言不应解释为将任何非要求的元素指示为实践本发明所必需。

[0216] 本文中,术语“约”具有其一般含义。在实施方案中,其可意味着所限定数值的加或减10%或加或减5%。

[0217] 除非另外定义,否则本文中所用的所有技术和科学术语均具有与本发明所属领域一般技术人员通常所理解含义相同的含义。

[0218] 为了确定,应注意:

[0219] • 烷基是烷基-C(=O)-,

[0220] • 芳基是芳基-C(=O)-,

[0221] • 烷氧基羰基是烷基-O-C(=O)-,并且

[0222] • 芳氧基羰基是芳基-O-C(=O)-。

[0223] 本文中,术语“烷基”具有其在本领域中的一般含义。应注意,除非另外规定,否则烷基的烃链可以是直链或支链的。此外,除非另外规定,否则这些基团可含有1与18个之间的碳原子,更具体来说1与12个之间的碳原子,1与6个之间的碳原子,1与3个之间的碳原子,或含有1或2个碳原子。

[0224] 本文中,术语“芳基”具有其在本领域中的一般含义。应注意,除非另外规定,否则芳基可以含有5个与30个之间的原子,所述原子包括碳和杂原子,优选无杂原子,更具体地含有5个与10个之间的原子,或含有5个或6个原子。

[0225] 在阅读以下仅参考附图以举例方式给出的特定实施方案的非限制性描述时,本发明的其他目标、优点和特征将会更明显。

[0226] 例示性实施方案的描述

[0227] 由以下非限制性实施例更详细地说明本发明。

[0228] 材料:过氧化氢(30%和50%)从Fisher Chemicals(Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA)获得。软木云杉纤维(Temalfa93)的片材从Tembec Inc., Temiscamingue, QC, Canada获得。锯屑的样品作为来自软木碾磨的废产物而获得。

[0229] 实施例1-由锯屑产生羧化NCC

[0230] 将30% H₂O₂的水溶液(250mL)在115°C下回流。将20g锯屑添加到H₂O₂溶液液体中,并将混合物剧烈搅拌8.5小时。悬浮液最初是棕色的,但在反应期间变成白色。羧化NCC的白色悬浮液在反应停止之后沉降。然后,向混合物中添加250mL室温下的蒸馏水。接着通过重复离心来纯化羧化NCC,弃去步骤之间的上清液(参见实施例4)。

[0231] 在用乙酸双氧铈染色后,通过TEM(图1)来测定羧化NCC的颗粒尺寸。长尺寸范围在

150-200nm之间,其中宽度范围在5-10nm之间。

[0232] 广角XRD(图2)显示,d-间距类似于结晶纤维素I的d-间距。

[0233] 所产生的羧化NCC的FTIR光谱(图3)在 1732cm^{-1} 处显示出与羧酸($\text{C}=\text{O}$)伸缩模式相关联的谱带。

[0234] 实施例2-由Temalaf93产生NCC羧酸钠

[0235] 将30% H_2O_2 的水溶液(250mL)在 115°C 下回流。将软木云杉纤维(Temalfa93)片材切成 $1\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的条。将20g这些纤维素条添加到 H_2O_2 溶液中。将此混合物剧烈搅拌8小时。此反应产生NCC的白色悬浮液,所述NCC在搅拌停止时沉降。然后,向混合物中添加250mL室温下的蒸馏水。接着通过渗滤来纯化羧化NCC并且如下面实施例5所述地进行成盐。

[0236] 在用乙酸双氧铀染色后,通过透射电子显微镜(TEM)(图4)来测定NCC的颗粒尺寸。长尺寸范围在150-200nm之间,其中宽度范围在5-10nm之间。

[0237] 广角XRD(图5)显示,d-间距类似于结晶纤维素I的d-间距。

[0238] 所产生的NCC羧酸钠的FTIR光谱(图6)在 1600cm^{-1} 处显示出与 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩模式相关联的谱带。

[0239] 实施例3-由Temalfa93产生NCC羧酸钠-用UV光

[0240] 将10g切成 $1\text{cm} \times 5\text{cm}$ 条的Temalfa93添加到30% H_2O_2 的室温水溶液(250mL)中。然后将UV光源(未过滤的220-260nm波长;Oriol型87530弧光灯;Oriol 68811电源)用于在大气下直接从上方照射溶液,同时将混合物剧烈搅拌12小时。接着关闭光源。然后通过渗滤来纯化羧化NCC并且如下面实施例5所述地进行成盐。

[0241] 在用乙酸双氧铀染色后,通过TEM(图7)来测定NCC的颗粒尺寸。长尺寸范围在150-200nm之间,其中宽度范围在5-10nm之间。

[0242] 广角XRD(图8)显示,d-间距类似于结晶纤维素I的d-间距。

[0243] 所产生的NCC羧酸钠的FTIR光谱(图9)在 1600cm^{-1} 处显示出与 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩模式相关联的谱带。

[0244] 实施例4-通过离心纯化羧化NCC,然后进行成盐作用

[0245] 将反应悬浮液在4000rpm下离心10分钟。倾析上清液,并且将沉淀重新悬浮在蒸馏水中。进行重复离心/洗涤循环,直到显著量的物质保持悬浮。

[0246] 然后使用1M NaOH溶液将pH调至7,其产生羧酸盐的钠盐并赋予纳米晶负电荷。

[0247] 接着以80%输出功率将此悬浮液超声处理 $2 \times 5\text{min}$ (VCX130超声仪,Vibracell Sonics and Materials, Inc., Danbury, CT, USA),以产生纳米晶纤维素羧酸钠的粘性悬浮液,通常为1-2%w/v。发现产率在20%-50%之间,这取决于纤维素来源。

[0248] 实施例5-通过渗滤纯化羧化NCC,然后进行成盐作用

[0249] 使反应悬浮液通过渗滤单元(Masterflex蠕动泵,型号7526-00;Spectrum Labs过滤器,100kDa截留)。进行渗滤直到渗透物的电导率低于 $30\mu\text{S}$ 。

[0250] 然后用1M NaOH将pH调至7,以产生羧酸盐的钠盐并赋予纳米晶负电荷。

[0251] 接着以80%输出功率将此悬浮液超声处理 $2 \times 5\text{min}$ (VCX130超声仪,Vibracell Sonics and Materials, Inc., Danbury, CT, USA),以产生纳米晶纤维素羧酸钠的粘性悬浮液,通常为1-2%w/v。发现产率在20%-50%之间,这取决于纤维素来源。

[0252] 实施例6-干膜和湿膜的虹彩

[0253] 当将钠盐形式的纯化纳米晶纤维素(来自实施例5)悬浮在水中,使得固体含量为约2.5%w/v时,流体悬浮液被分成各向同性相和各向异性相。这些相可以通过观察悬浮液穿过交叉偏振器或仅仅通过眼睛来区分。确定各向异性相具有手性向列型液晶的特性。液晶相的特性之一是悬浮液表现出可见光虹彩,这是一种其中所选择波长的光被从液晶反射的色移现象。

[0254] 当将羧化纳米晶纤维素的钠盐的悬浮液浇铸成膜并且使其在空气中干燥时,观察到悬浮液渐进经过若干种颜色变化,但是颜色光谱从红色变为蓝色。干膜对于眼睛来说是透明的。光在紫外线波长区域中从干膜反射。扫描电子显微镜显示,干膜表现出周期性层(片状)结构。随着水从悬浮液中蒸发,发生颜色的演变,而不管悬浮液是仅衍生自各向异性相还是衍生自各向异性相与各向同性相的组合。当膜暴露于水时,观察到对于眼睛来说无色的干膜表现出从蓝色延伸到红色的虹彩(即,通过可见的颜色光谱范围)。此类颜色变化可逆地发生。

[0255] 实施例7-产生带正电荷的NCC (NCC⁺)

[0256] 将NCC的羧酸盐(如上制备的)在水中的1L悬浮液(0.5%w/v, 5g)装备有搅拌棒和Sonics Vibra-cell VCX 130探针超声仪。将悬浮液搅拌并且在100%输出下开启超声处理。在此举之后,立即将20mL PDDA (Mw<100kDa)水溶液(3.5%w/v, 0.7g)快速地全部添加到羧化NCC悬浮液。继续超声处理40min以产生稳定的粘性悬浮液。

[0257] 使用10kDa MW截留过滤器通过渗滤来纯化这种产物,直到渗透物的电导率<20 μ S。这产生了带正电荷的NCC颗粒(NCC⁺)的稳定的半透明悬浮液。

[0258] 通过监测 ζ 电位来跟踪纳米晶纤维素羧酸盐表面上的负电荷向正电荷的转化。例如,在相对于纳米晶纤维素重量的羧酸盐添加14%的PDDA后, ζ 电位从-42mV偏移移到+59mV。所得产物是有效直径为131nm的各自分散的纳米颗粒的水性悬浮液,如通过动态光散射(DLS)所证明的,也使用了TEM,显示出NCC⁺的尺寸具有198 \pm 27nm的平均长度(图10)。重要的是,TEM显示出以这种方式制备的单个纳米颗粒。

[0259] 实施例8-喷雾干燥NCC悬浮液

[0260] 通过使用Techni Process North America Inc网站上的SD 3.5 Pilot Plant喷雾干燥器来进行喷雾干燥。将入口温度设定为175 $^{\circ}$ C,并且出口温度设定为68 $^{\circ}$ C。将压缩空气压力设定为50psi,从而使得大约10L/h的进料流进入干燥器。通过喷雾干燥羧化NCC(4%w/v)和NCC⁺(0.75%w/v)两者的水性悬浮液来产生粉末。

[0261] 通过SEM来成像喷雾干燥的粉末的尺寸和球形形状(图11A和B)。cNCC的尺寸范围为2.1-8.7 μ m,并且NCC⁺的尺寸范围为1-3.6 μ m。

[0262] 粉末的反射光谱(图12A和B)显示出在可见光区域内的高反射率。为了比较,还给出了氮化硼的反射率。

[0263] 喷雾干燥的羧化NCC和NCC⁺的颗粒分别分散在水或乙酸乙酯或Salacos 222油中。在所有情况下,两种类型的颗粒在每种溶剂介质中保持其球形形状(图13A和B)。NCC⁺型式在化妆品成分(Salacos 222)中显示出抗沉降的更大稳定性。这表明在喷雾干燥之前将阳离子聚合物吸附到单个NCC颗粒的表面的优点,因为所得颗粒在化妆品油介质中更加可分散和稳定。

[0264] 权利要求的范围不应限于实施例中阐述的优选实施方案,而应对权利要求的范围

给予与整篇说明书一致的最广泛理解。

[0265] 参考文献

[0266] 本说明书涉及多个文件,其内容以全文引用方式并入本文中。这些文件包括但不限于以下:

- [0267] • International patent publication WO 00/15720.
- [0268] • International patent publication W02011/072365.
- [0269] • US patent no.6,238,521.
- [0270] • US patent no.8,541,352.
- [0271] • Babadagli T.,Boluk,Y. (2005).Journal of Colloid and Interface Science,282 162.
- [0272] • Bai,W.,Holbery.J.,Li,K. (2009).Cellulose 16,455.
- [0273] • Baranoski G.and Krishnaswamy A.,An Introduction to Light Interaction With Human Skin,Revista de Informatica Teorica e Aplicada (RITA) XI,no.1,2004,33-60.
- [0274] • Beck-Candanedo,S.,Roman,M.,Gray,D.G. (2005).Biomacromolecules,6, 1048.
- [0275] • Dong,X.M.,Revol,J.-F.,Gray.D.G. (1998).Cellulose,5,19
- [0276] • Dufresne.A. (2010).Molecules,15,4111.
- [0277] • Elazzouzi-Hafraoui,S.,Nishiyama,Y.,Putaux,J.L.,Heux,L.,Dubreuil,F., Rochas,C. (2008).Biomacromolecules,9,57-65.
- [0278] • Filpponen,I.,Argyropoulos,D. (2010).Biomacromolecules,11,1060.
- [0279] • Habibi,Y.,Lucia,L.A.,Rojas,O.J. (2010).Chemical Reviews,110,3479.
- [0280] • Hasani M.,Cranston E.,Westman G.and Gray D.,Soft Matter,2008,4, 2238-2244.
- [0281] • Heath,L.,Thielemans,W. (2010).Green Chemistry,12,1448.
- [0282] • Holt,B.,Stoyanov,S.,Pelan,E.,Paunov,V. (2010).J.Mater.Chem.,20, 10058.
- [0283] • Iwamoto,S.,Kai.W.H.,Isogai,A.,Iwata,T. (2009).Biomacromolecules,10, 2571.
- [0284] • Jiang,F.,Esker.A.R.,Roman,M. (2010).Langmuir,26,17919.
- [0285] • Leung,C.,Luong,J.,Hrapovic,S.,Lam,E.,Liu,Y.,Male,K.,Mahmoud,K.,Rho, D., (2011) International Patent Publication WO 2011/072365 A1 published June 23,2011.
- [0286] • Montanari,S.,Roumani,M.,Heux,L.,Vignon,M. (2005).Macromolecules,38, 1665.
- [0287] • Nickerson,R.,Habrle,J. (1947).Industrial&Engineering Chemistry,39, 1507.
- [0288] • Nishikata et al.,Cosmetics and Toiletries,112,39-55,1997.
- [0289] • Nishino,T.,Matsuda,I.,Hirao,K. (2004).Macromolecules,37,7683.

- [0290] • Oksman, K., Bodesman, D., Syre, P. (2008) United States Patent Publication 2008/01087721 Al published May 8, 2008.
- [0291] • Peng, B., Dhar, N., Liu, L., Tam, K. (2010) .The Canadian Journal of Chemical Engineering, 9999, 1.
- [0292] • Revol, J.-F., Bradford, H., Marchessault, R.H., Gray, D.G. (1992) .Int.J.Biol.Macromol. 14, 1, 70.
- [0293] • Sadeghifar, H., Filpponen, I., Clarke, S.P., Brougharn, D.F., Argyropoulos, D.S. (2011) .Journal of Materials Science, 46, 7344.
- [0294] • Suchy, M., Argyropoulos, D.S. (2002) .TAPPI Journal, 1, 1.
- [0295] • Wong, A., Chiu, C. International Patent Publication WO 94/05851 published March 17, 1994.
- [0296] • Zuluaga, R., Putaux, J.L., Restrepo, A., Mondragon, I., Ganán, P. (2007) .Cellulose, 14, 585.



图1

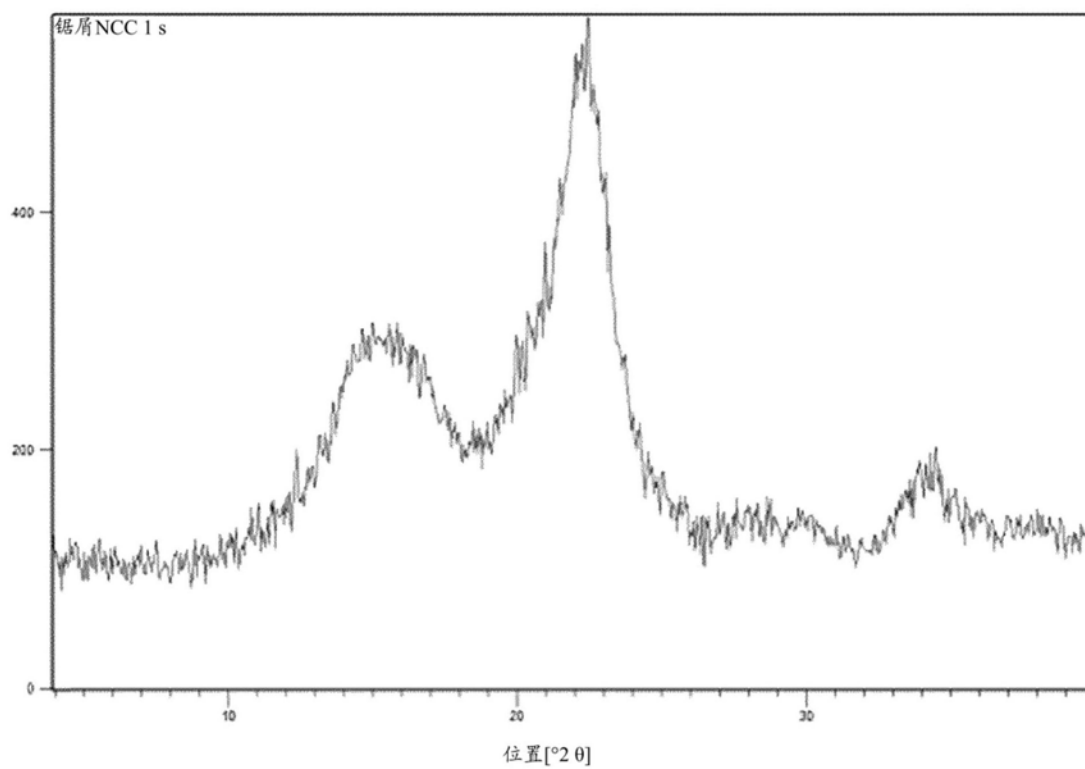


图2

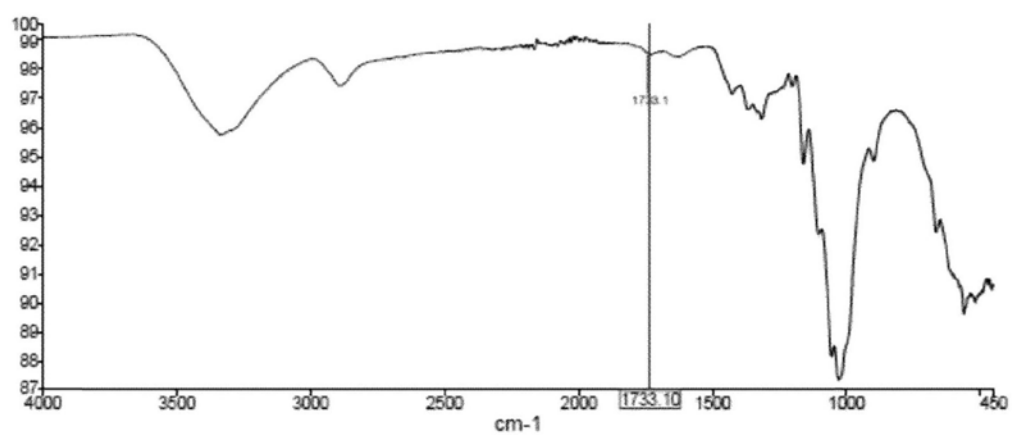


图3

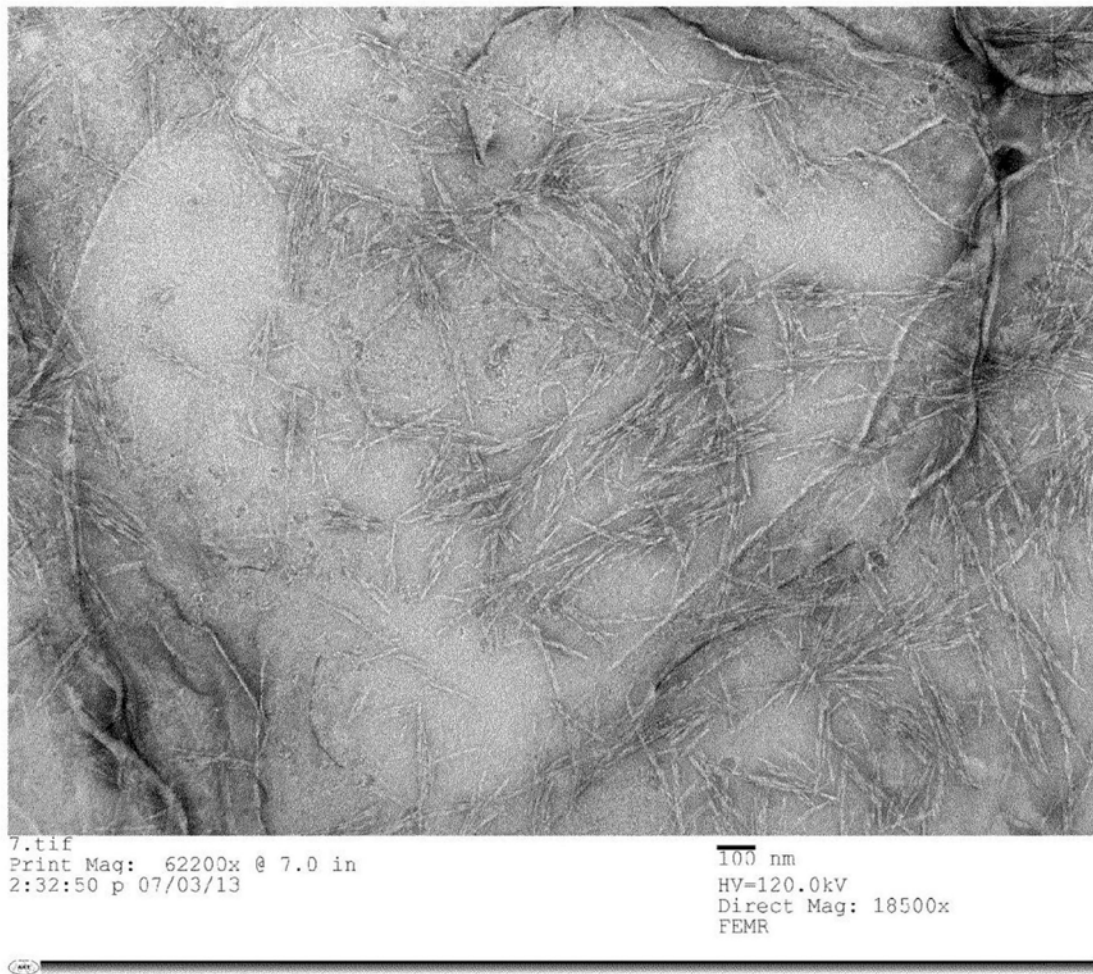


图4

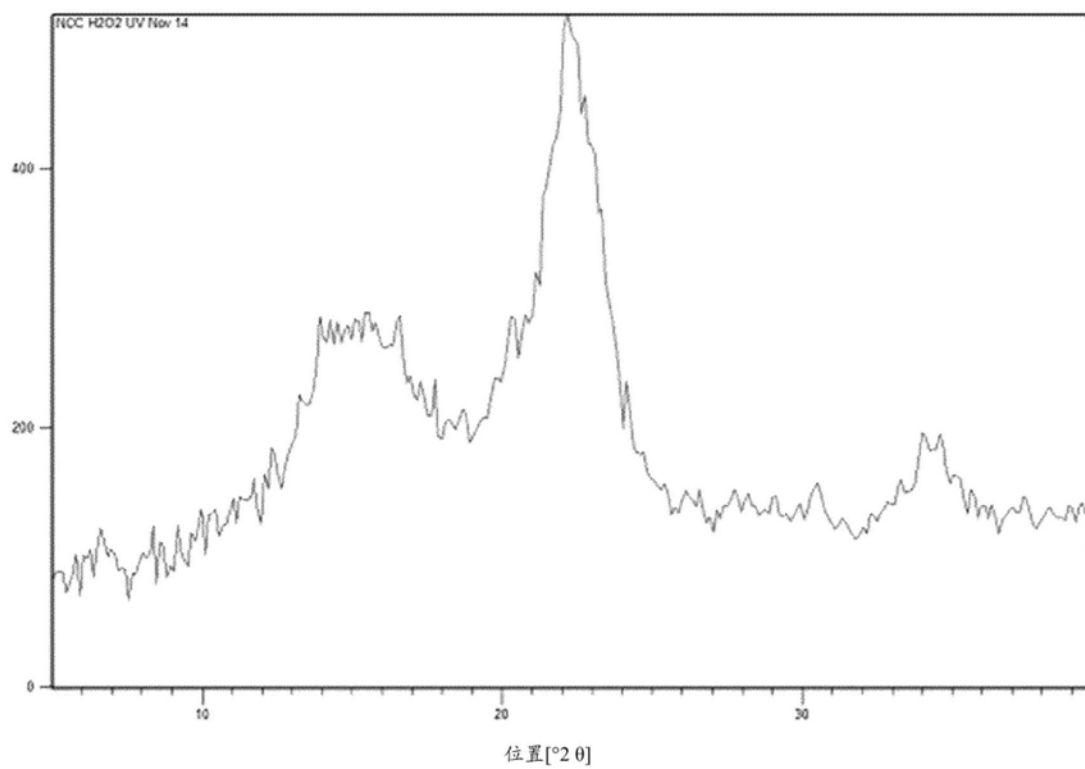


图5

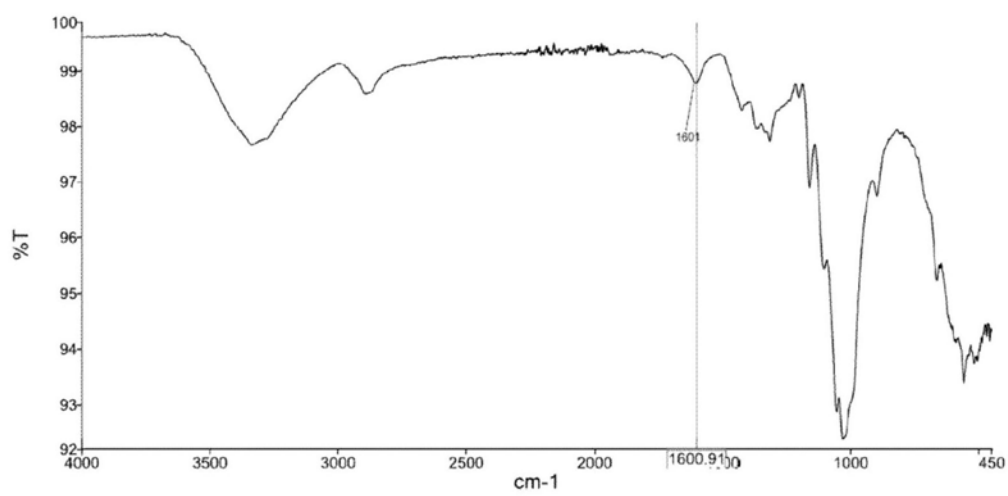


图6

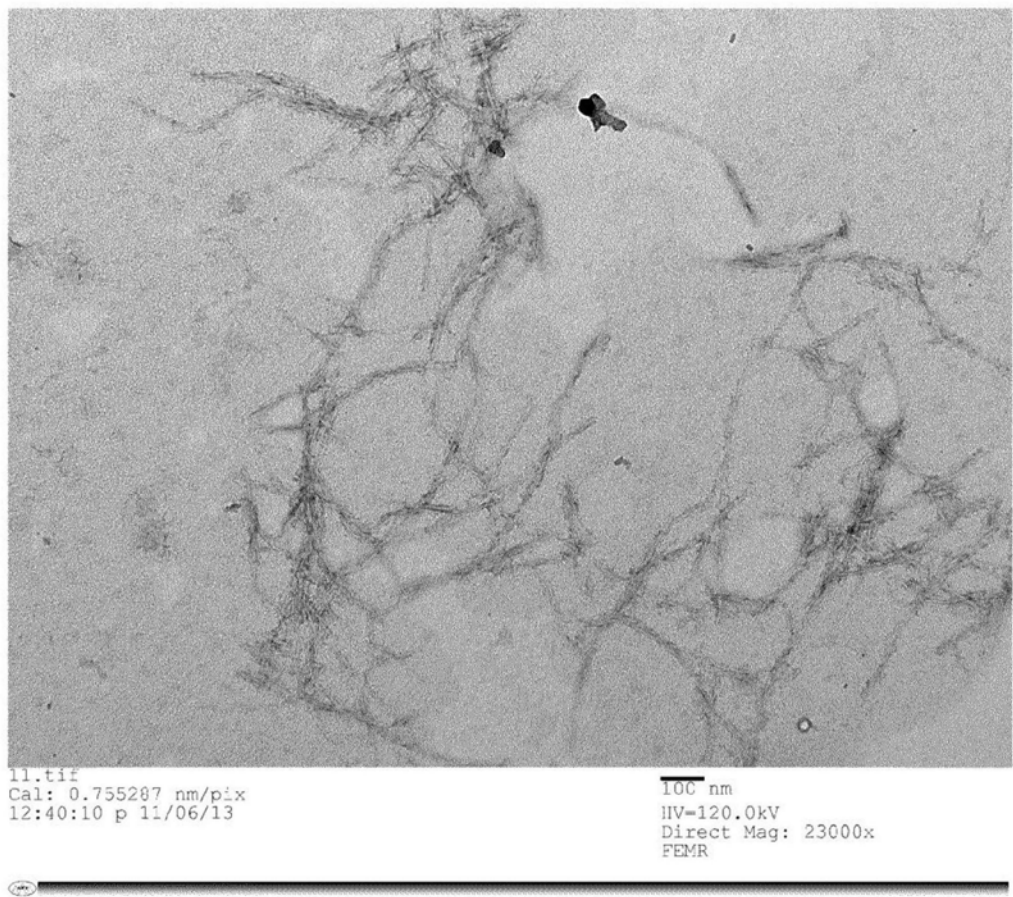


图7

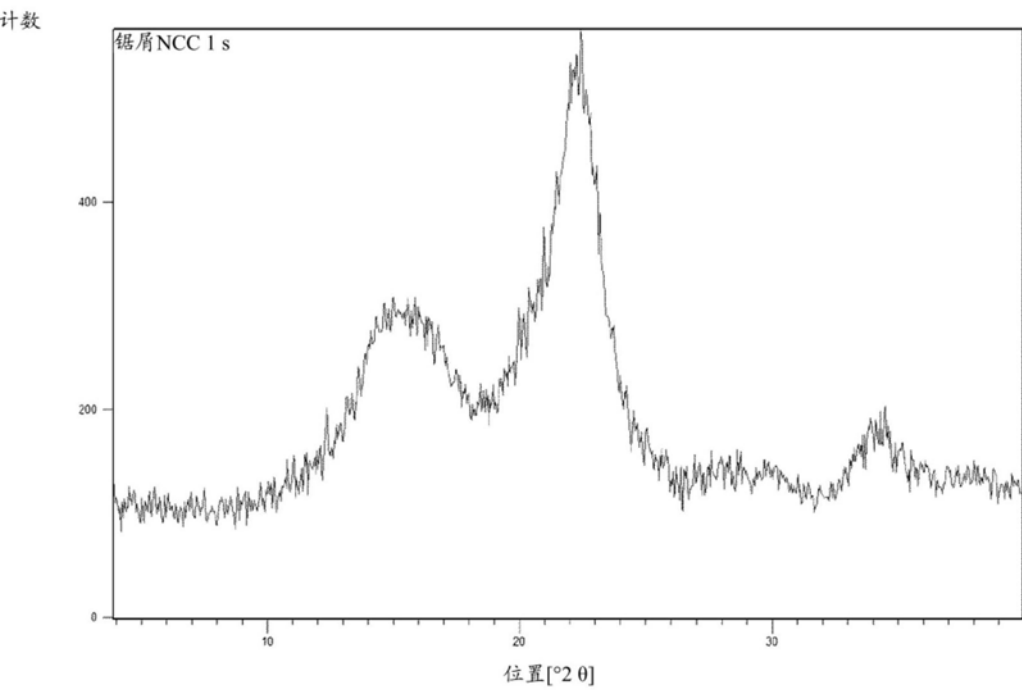


图8

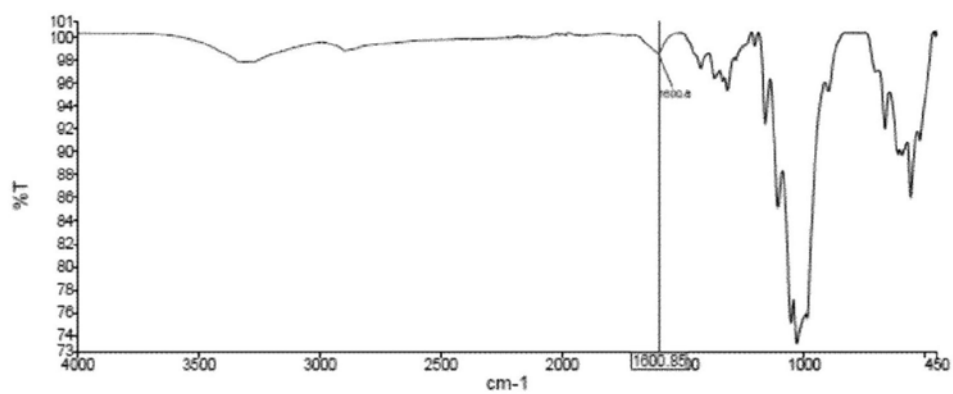


图9

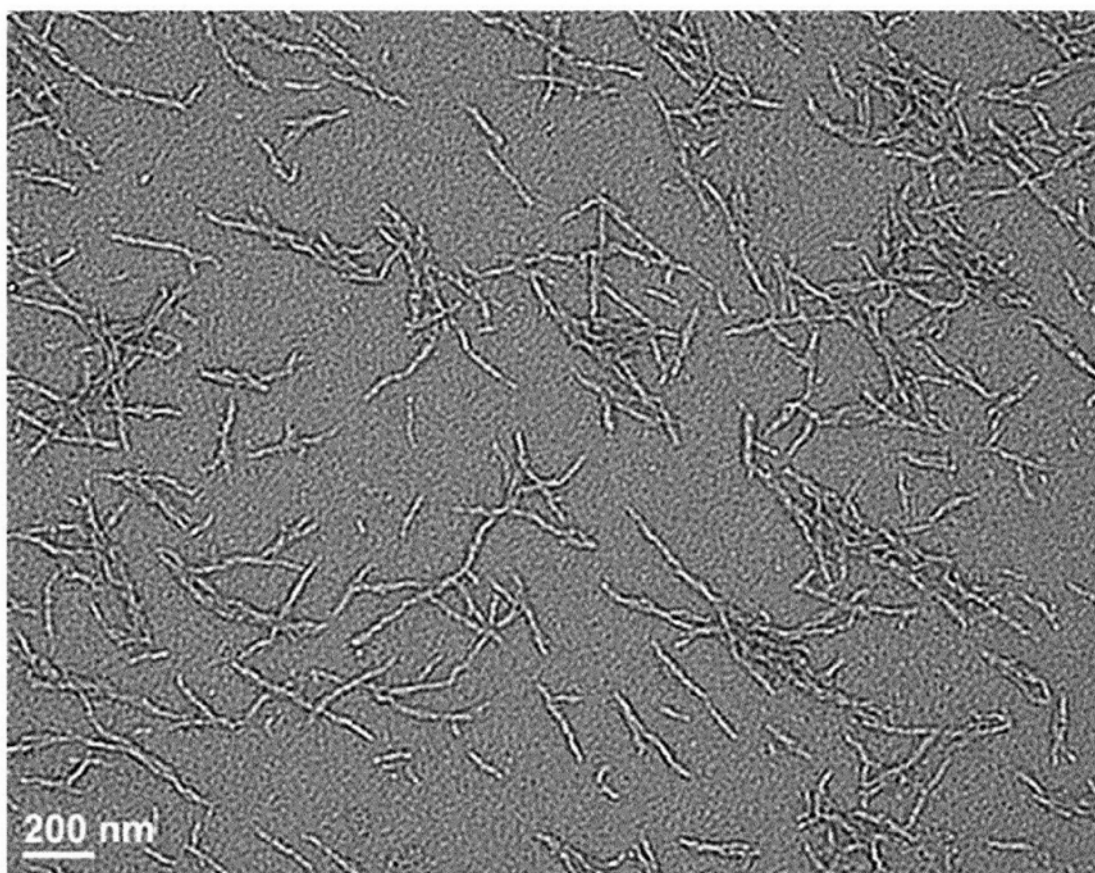
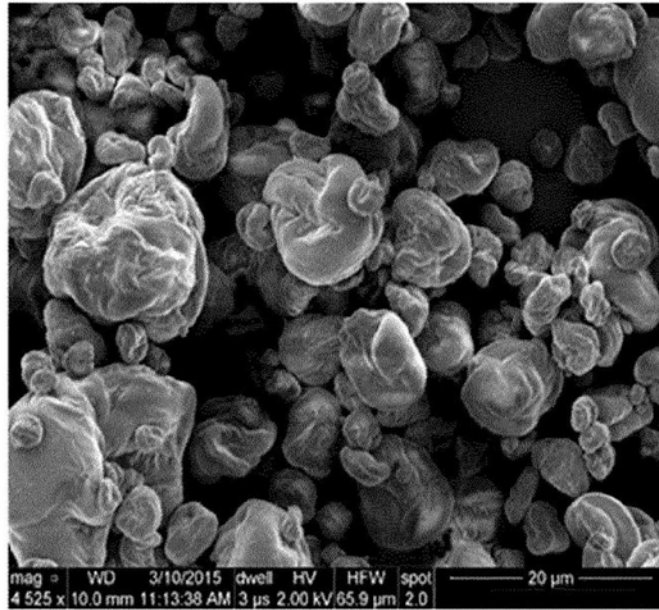


图10

A



B

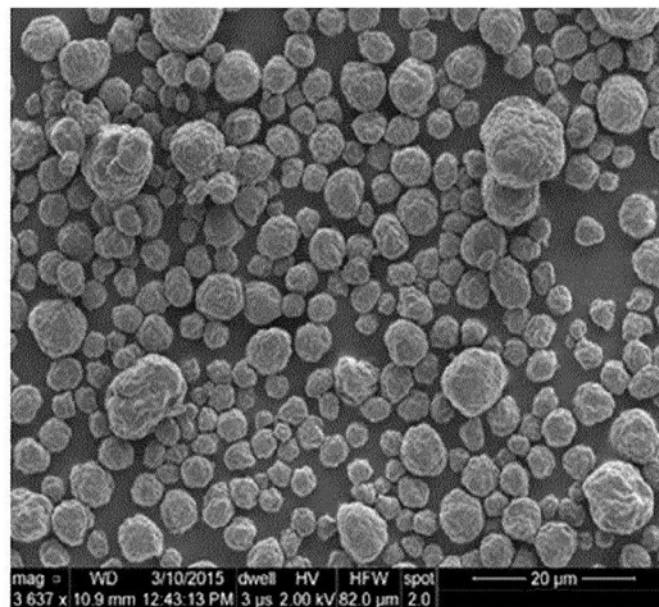
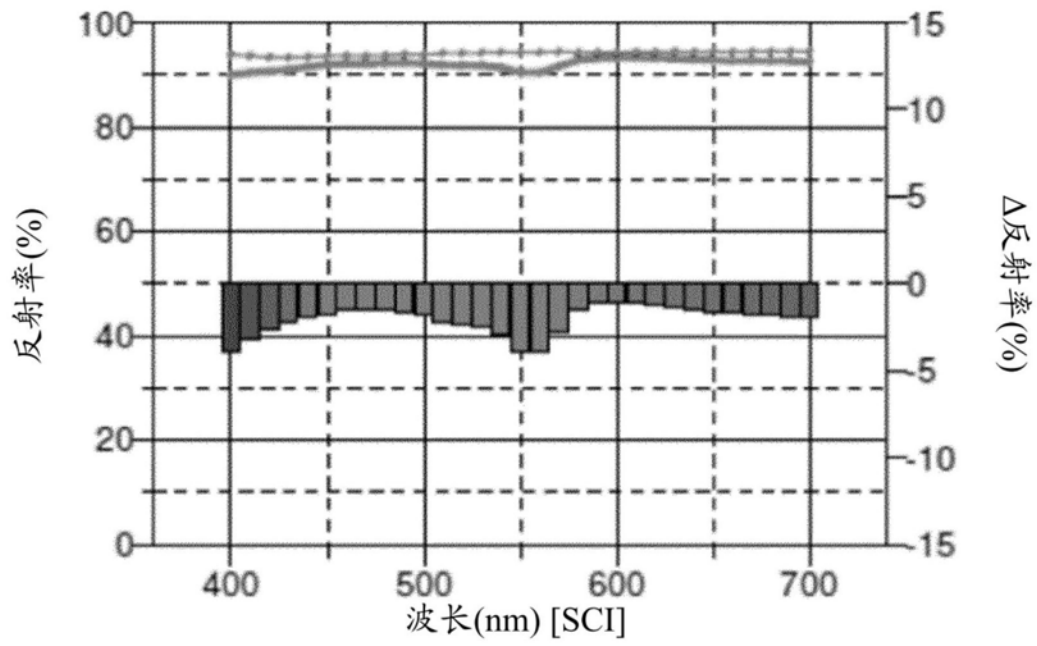


图11

A



B

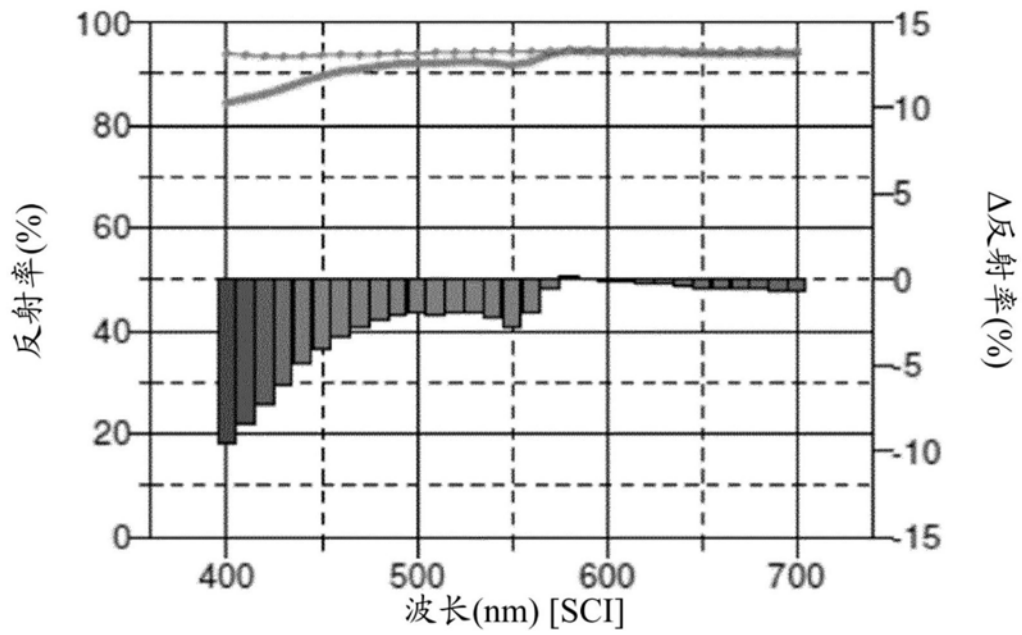


图12

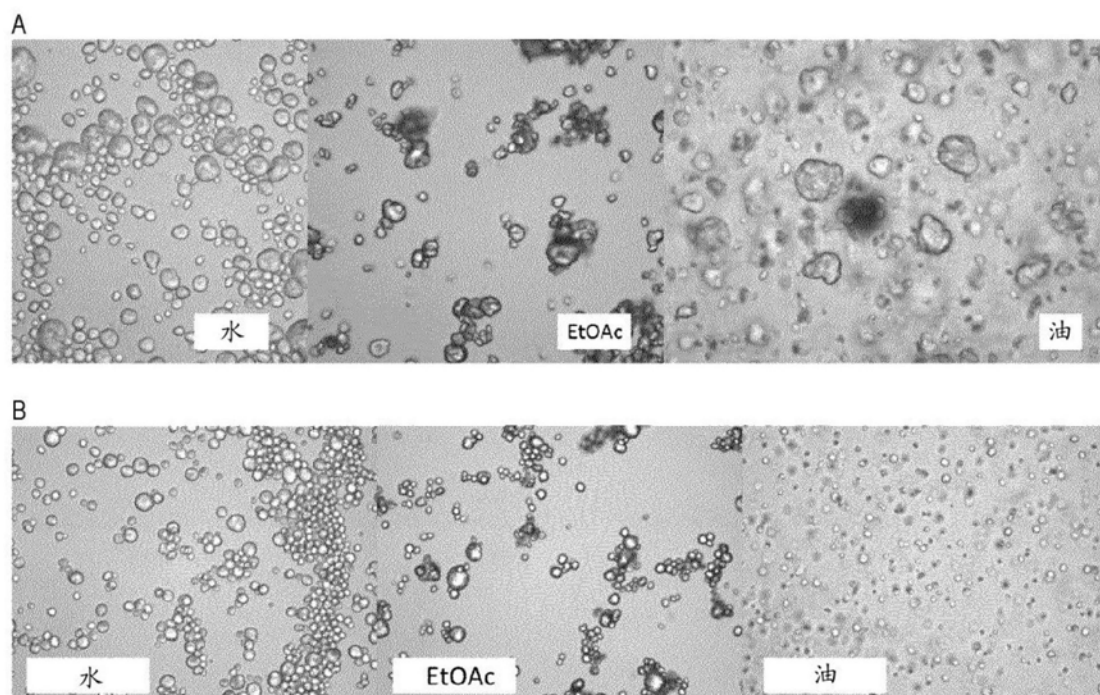


图13