

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 035369

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.06.03

(21) Номер заявки
201692425

(22) Дата подачи заявки
2015.06.02

(51) Int. Cl. C08B 31/00 (2006.01)
C08B 31/04 (2006.01)
C08B 37/08 (2006.01)
C08B 37/00 (2006.01)
C08H 1/00 (2006.01)
B27N 3/28 (2006.01)

(54) МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КРАХМАЛ И СПОСОБЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

(31) 62/006,317

(32) 2014.06.02

(33) US

(43) 2018.01.31

(86) PCT/US2015/033688

(87) WO 2015/187631 2015.12.10

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭЙНЕВО ТЕКНОЛОДЖИЗ, ЛЛС (US)

(72) Изобретатель:
Эюб Али, Брэй Джеймс Чарльз, Чан
Райан Николас (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) WO-A2-2012064741
WO-A1-2013096891
WO-A1-2013180643
WO-A2-2008022127
US-A-5599916
US-A1-2003027787
EP-A1-1939219
WO-A1-2004085481
US-B1-8975387

(57) Предлагаются модифицированные биополимеры, такие как биополимеры с модифицированным зарядом, сшитые биополимеры и сшитые биополимеры с модифицированным зарядом, совместно со способами их получения и использования.

035369 B1

035369 B1

035369

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к модифицированным биополимерам, в том числе к биополимерам с модифицированным зарядом, сшитым биополимерам и сшитым биополимерам с модифицированным зарядом. Также предлагаются и способы получения и использования модифицированного биополимера настоящего изобретения.

Уровень техники

Биополимеры представляют интерес вследствие множества их вариантов использования. Например, биополимеры могут оказаться подходящими для использования в качестве абсорбентов, таких как подгузники, предметы личной гигиены и раневые повязки, и могут оказаться подходящими для использования в качестве адсорбентов. В дополнение к этому биополимерам может быть свойственно преимущество, заключающееся в обеспечении получения экологически безопасных продуктов.

Однако способы формования и/или переработки биополимеров в подходящие для использования продукты, такие как традиционные химические способы в гетерогенной влажной среде, зачастую могут оказаться сложными, дорогостоящими и неэффективными.

Настоящее изобретение обращается к предшествующим недостаткам современного уровня техники в результате предложения модифицированных биополимеров и способов их получения и использования.

Сущность изобретения

Один первый аспект настоящего изобретения включает способ получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом, включающий:

объединение биополимера и по меньшей мере одного агента модифицирования заряда для получения гомогенной реакционной смеси;

проведение реакции между биополимером и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси;

сшивание биополимера в гомогенной реакционной смеси для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом.

Способ может включать проведение реакции между биополимером и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда для получения биополимера с модифицированным зарядом. В некоторых вариантах осуществления биополимер с модифицированным зарядом может быть сшитым с другим биополимером, который необязательно может быть подвергнут модифицированию заряда.

Способ может включать получение гомогенной реакционной смеси в экструдере, необязательно при использовании способа реакционного экструдирования.

Еще один аспект настоящего изобретения включает способ получения сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом, включающий

объединение крахмала, хитозана, по меньшей мере одного агента модифицирования заряда, катализатора и пластификатора для получения гомогенной реакционной смеси;

модифицирование заряда крахмала и хитозана для получения крахмала с модифицированным зарядом и хитозана с модифицированным зарядом;

сшивание крахмала с модифицированным зарядом и хитозана с модифицированным зарядом для получения сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом.

В одном дополнительном аспекте настоящего изобретения способ получения сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом включает

объединение крахмала, первого агента модифицирования заряда и катализатора для получения гомогенной реакционной смеси, содержащей крахмал с модифицированным зарядом;

добавление хитозана с модифицированным зарядом и пластификатора к гомогенной реакционной смеси, содержащей крахмал с модифицированным зарядом; и

сшивание крахмала с модифицированным зарядом и хитозана с модифицированным зарядом для получения сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом.

Еще один аспект настоящего изобретения включает способ получения сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом, включающий

объединение крахмала, первого агента модифицирования заряда и катализатора для получения крахмала с модифицированным зарядом;

получение гомогенной реакционной смеси, содержащей крахмал с модифицированным зарядом, хитозан с модифицированным зарядом и пластификатор; и

сшивание крахмала с модифицированным зарядом и хитозана с модифицированным зарядом для получения сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом.

Один дополнительный аспект настоящего изобретения включает сшитый биополимер с модифицированным зарядом, полученный в соответствии со способом настоящего изобретения.

Еще один аспект настоящего изобретения включает сшитый биополимер с модифицированным зарядом, характеризующийся плотностью заряда, составляющей по меньшей мере 3 мэкв./г согласно определению в результате титрования.

Один дополнительный аспект настоящего изобретения включает сшитый биополимер с модифицированным зарядом, характеризующийся увеличенными плотностью заряда и/или степенью сшивания в

сопоставлении с тем, что имеет место для сшитого биополимера с модифицированным зарядом, полученного при использовании обычного способа.

Один дополнительный аспект настоящего изобретения включает сшитый биополимер с модифицированным зарядом, характеризующийся увеличенными пористостью и/или размером пор в сопоставлении с тем, что имеет место для сшитого биополимера с модифицированным зарядом, полученного при использовании обычного способа.

Один дополнительный аспект настоящего изобретения включает способ абсорбирования текучей среды, включающий введение сшитого биополимера с модифицированным зарядом настоящего изобретения в контакт с текучей средой при абсорбировании, тем самым, текучей среды.

Еще один аспект настоящего изобретения включает сшитый биополимер с модифицированным зарядом, характеризующийся увеличенными поглощением соли и/или способностью хелатирования металла в сопоставлении с тем, что имеет место для сшитого биополимера с модифицированным зарядом, полученного при использовании обычного способа.

Еще один аспект настоящего изобретения включает способ уменьшения количества соли и/или металла в растворе, включающий введение сшитого биополимера с модифицированным зарядом настоящего изобретения в контакт с раствором, содержащим соль и/или металл, где соль и/или металл связываются со сшитым биополимером с модифицированным зарядом, что, тем самым, уменьшает количество соли и/или металла в растворе.

Предшествующие и другие аспекты настоящего изобретения теперь будут описаны более подробно в отношении других вариантов осуществления, описанных в настоящем документе. Необходимо понимать то, что изобретение может быть воплощено в различных формах и не должно восприниматься как ограниченное вариантами осуществления, представленными в настоящем документе. Вместо этого данные варианты осуществления представлены в целях обеспечения доскональности и завершенности данного раскрытия изобретения и полного донесения им объема изобретения до специалистов в соответствующей области техники.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1А представляет собой схематическое изображение гетерогенной межфазной реакции.

Фиг. 1В представляет собой схематическое изображение гомогенной межфазной реакции.

Фиг. 2 иллюстрирует двухчервячный экструдер с параллельными червяками, имеющий несколько зон нагнетания и реакции в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 3 иллюстрирует спектры ИКПФ для немодифицированной гемицеллюлозы и гемицеллюлозы с модифицированным зарядом в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 4 иллюстрирует спектры ИКПФ для немодифицированного пектина и пектина с модифицированным зарядом в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 5 иллюстрирует спектры ИКПФ для немодифицированного соевого белка и соевого белка с модифицированным зарядом в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 6 иллюстрирует примеры конфигураций червяков в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 7А-7F демонстрируют полученные при использовании метода СЭМ изображения для А) коммерчески доступного катионного крахмала при увеличении 33×, В) коммерчески доступного катионного крахмала при увеличении 1000×, С) полученной при использовании метода ЭДС карты хлора у коммерчески доступного катионного крахмала, D) катионного крахмала, полученного в соответствии со способами настоящего изобретения, при увеличении 33×, Е) катионного крахмала, полученного в соответствии со способами настоящего изобретения, при увеличении 1000× и F) полученной при использовании метода ЭДС карты хлора у катионного крахмала, полученного в соответствии со способами настоящего изобретения.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение теперь будет описано более полно ниже в настоящем документе. Однако данное изобретение может быть воплощено в различных формах и не должно восприниматься как ограниченное вариантами осуществления, представленными в настоящем документе. Вместо этого данные варианты осуществления представлены в целях обеспечения доскональности и завершенности данного раскрытия изобретения и полного донесения им объема изобретения до специалистов в соответствующей области техники.

Терминология, используемая в описании изобретения в настоящем документе, имеет своей целью только описание конкретных вариантов осуществления и не предназначена для ограничения изобретения. В соответствии с использованием в описании изобретения и прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа "один", "некий" и "данный" предназначены для включения также и форм множественного числа, если только контекст не будет явно указывать на другое.

Если только не будет определено другого, то все термины (в том числе и научно-технические термины), используемые в настоящем документе, будут иметь то же самое значение, что и обычно понимаемое специалистами в соответствующей области техники, к которой данное изобретение относится.

Кроме того, должно быть понятным то, что термины, такие как термины, определенные в широко используемых словарях, должны интерпретироваться как имеющие значение, которое согласуется с их значением в контексте настоящего описания и соответствующей области техники, и не должны интерпретироваться в идеализированном или чрезмерно формальном смысле, если только это не будет однозначно определено в настоящем документе. Терминология, используемая в описании изобретения в настоящем документе, имеет своей целью только описание конкретных вариантов осуществления и не предназначена для ограничения изобретения. Все публикации, патентные заявки, патенты и другие ссылки, упомянутые в настоящем документе, включаются посредством ссылки во всей своей полноте. В случае конфликта терминологии преимущественную силу имеет настоящее описание изобретения.

Также в соответствии с использованием в настоящем документе термин "и/или" затрагивает и охватывает все без исключения возможные комбинации из одной или нескольких связанных перечисленных позиций, а также и отсутствие комбинаций при интерпретировании в альтернативном смысле ("или").

Если только контекст не будет указывать на другое, то конкретно предполагается то, что различные признаки изобретения, описанные в настоящем документе, могут быть использованы в любой комбинации. Кроме того, настоящее изобретение также предусматривает в некоторых вариантах осуществления изобретения возможность исключения или опущения любого признака или комбинации из признаков, представленных в настоящем документе. В порядке иллюстрации можно сказать то, что в случае утверждения в описании изобретения того, что комплекс содержит компоненты А, В и С, то будет конкретно подразумеваться возможность опущения и отклонения любого из А, В или С или их комбинации.

В соответствии с использованием в настоящем документе переходная фраза "по существу состоящий из" (и ее грамматические варианты) должна интерпретироваться как охватывающая упомянутые материалы или стадии "и те из них, которые не оказывают существенного воздействия на основные и новые характеристики (характеристику)" заявленного изобретения. См. в данной связи документы Herz, 537 F.2d 549, 551-52, 190 U. S. P. Q. 461, 463 (CCPA 1976) (emphasis in the original); см. также документ МРЕР 2111.03. Таким образом, термин "по существу состоящий из" в соответствии с использованием в настоящем документе не должен интерпретироваться в качестве эквивалента термина "включающий".

Термин "приблизительно" в соответствии с использованием в настоящем документе при обращении к измеримой величине, такой как, например, количество или концентрация и т.п., подразумевает отнесение к вариациям, доходящим вплоть до $\pm 20\%$ от указанного значения, таким как нижеследующее, но не ограничивающимся только этим: ± 20 , ± 15 , ± 10 , ± 5 , ± 1 , $\pm 0,5$ или даже $\pm 0,1\%$ от указанного значения, а также указанное значение. Например, термин "приблизительно X", где X представляет собой измеримую величину, подразумевает включение X, а также вариаций ± 20 , ± 15 , ± 10 , ± 5 , ± 1 , $\pm 0,5$ или даже $\pm 0,1\%$ от X. Диапазон, представленный в настоящем документе для измеримой величины, может включать любой другой диапазон и/или индивидуальное значение в его пределах.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения в настоящем документе предлагаются модифицированные биополимеры, такие как биополимеры с модифицированным зарядом, сшитые биополимеры и/или сшитые биополимеры с модифицированным зарядом. Сшитые биополимеры с модифицированным зарядом настоящего изобретения могут включать один биополимер, который был подвергнут модифицированию заряда и сшиванию. В некоторых вариантах осуществления сшитые биополимеры с модифицированным зарядом настоящего изобретения могут включать два и более различных биополимера, которые являются сшитыми, и по меньшей мере один из биополимеров был подвергнут модифицированию заряда. Два и более различных биополимера могут быть сшитыми друг с другом. В определенных вариантах осуществления сшитый биополимер с модифицированным зарядом может включать два различных биополимера, которые являются сшитыми, и оба биополимера могут быть подвергнуты модифицированию заряда.

Термин "биополимер" в соответствии с использованием в настоящем документе относится к полимеру, который содержит по меньшей мере одну свободную аминую и/или гидроксильную группу, присутствующую на большинстве из мономерных звеньев полимера, и является полимером, полученным при использовании живого организма, или его производным. В некоторых вариантах осуществления свободная аминная и/или гидроксильная группа может присутствовать на каждом из мономерных звеньев основной цепи полимера. Примеры биополимеров включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: белки и/или полисахариды. Как это должны понимать специалисты в соответствующей области техники, биополимер может быть получен синтетически (например, в результате проведения лабораторного синтеза) и/или может быть получен и/или произведен из природного источника (например, из живого или прежде бывшего живым организма). Поэтому биополимер может быть тем же самым, что и полимер, встречающийся в природе, (т.е. нативный биополимер), или может представлять собой его производное. Например, биополимер настоящего изобретения может представлять собой производное полимера, полученного при использовании живого организма, при этом производное, обусловленное синтетическим способом, используют для получения или выделения биополимера из природного источника. В некоторых вариантах осуществления биополимер может представлять собой полимер, полученный при использовании бактерий и/или микробов.

Дополнительные примеры биополимеров включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: крахмалы (в том числе амилозу и/или амилопектин), хитозаны, гемицеллюлозы, лигнины, целлюлозы, хитины, альгинаты, декстраны, пуллан, полигидроксикарбоксилаты, фибрины, циклодекстрины, белки (например, соевый белок), полисахариды (например, пектин) и/или полимолочные кислоты.

Биополимер, использующийся в способе настоящего изобретения, может характеризоваться уровнем содержания влаги, составляющим приблизительно 20% (мас.) и менее. В некоторых вариантах осуществления биополимер может характеризоваться уровнем содержания влаги, составляющим приблизительно 20, 15, 10, 5% (мас.) и менее. В определенных вариантах осуществления биополимер может характеризоваться уровнем содержания влаги в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 20% (мас.) или от приблизительно 10 до приблизительно 15% (мас.). В некоторых вариантах осуществления в способе настоящего изобретения используют биополимер, такой как, например, крахмал, характеризующийся уровнем содержания влаги, составляющим приблизительно 20% (мас.) и менее, и биополимер может иметь порошкообразную форму.

Биополимер, использующийся в способе настоящего изобретения, может иметь молекулярную массу, составляющую приблизительно 10000 Да и более. В некоторых вариантах осуществления биополимер может иметь молекулярную массу, составляющую приблизительно 10000; 20000; 30000; 40000; 50000; 60000; 70000; 80000; 90000; 100000; 200000; 300000; 400000; 500000; 600000; 700000; 800000; 900000; 1000000; 2000000; 3000000; 4000000 Да и более. В определенных вариантах осуществления биополимер может иметь молекулярную массу, составляющую приблизительно 50000 Да и более. В некоторых вариантах осуществления биополимер может иметь молекулярную массу от приблизительно 100000 до приблизительно 4000000 Да, от приблизительно 500000 до приблизительно 3000000 Да или от приблизительно 1000000 до приблизительно 2000000 Да. В некоторых вариантах осуществления в случае использования только одного биополимера для получения модифицированного биополимера настоящего изобретения (например, сшитого биополимера с модифицированным зарядом) биополимер может иметь молекулярную массу, большую чем приблизительно 50000 Да. В некоторых вариантах осуществления в случае использования двух и более различных биополимеров для получения модифицированного биополимера настоящего изобретения (например, сшитого биополимера с модифицированным зарядом) по меньшей мере один из двух и более различных биополимеров может иметь молекулярную массу, составляющую приблизительно 10000 Да и более, такую как, например, приблизительно 20000; 30000; 40000; 50000 Да и более. В определенных вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может быть получен при использовании биополимера, имеющего молекулярную массу, большую чем приблизительно 50000 Да, необязательно совместно со вторым отличным биополимером, имеющим молекулярную массу, большую чем приблизительно 10000 Да. В некоторых вариантах осуществления биополимер может быть полидисперсным.

В некоторых вариантах осуществления биополимер, использующийся в способе настоящего изобретения, может представлять собой крахмал. Примеры крахмалов включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: крахмал картофеля, крахмал пшеницы, крахмал маниоки, крахмал кассавы, крахмал риса, крахмал кукурузы, крахмал восковидной кукурузы, крахмал восковидной пшеницы, крахмал восковидного риса, крахмал восковидного сорго, крахмал восковидной кассавы, крахмал восковидного ячменя и/или крахмал восковидного картофеля. Крахмал может характеризоваться уровнем содержания амилопектина, составляющим приблизительно 70% (мас./мас.) и более, и уровнем содержания амилозы, составляющим приблизительно 30% (мас./мас.) и менее. В определенных вариантах осуществления крахмал может характеризоваться уровнем содержания амилопектина, составляющим приблизительно 70, 75, 80, 85, 90, 95% (мас./мас.) и более, и уровнем содержания амилозы, составляющим приблизительно 30, 25, 20, 15, 10, 5% (мас./мас.) и менее. В некоторых вариантах осуществления крахмал может характеризоваться уровнем содержания амилопектина, меньшим чем 90%, таким как, например, приблизительно 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10% и т.п. В некоторых вариантах осуществления крахмал может характеризоваться уровнем содержания амилопектина от приблизительно 10 до приблизительно 85%, таким как, например, от приблизительно 25 до приблизительно 85% или от приблизительно 50 до приблизительно 80%.

В некоторых вариантах осуществления крахмал может быть растворимым в воде (например, предварительно клейстеризованный крахмал). В определенных вариантах осуществления крахмал может быть подвергнут паровому взрыву для получения предварительно клейстеризованного крахмала. В некоторых вариантах осуществления крахмал, использующийся в способе настоящего изобретения, может характеризоваться уменьшенной степенью кристалличности в сопоставлении с нативным крахмалом. В определенных вариантах осуществления биополимер, использующийся в способе настоящего изобретения, может представлять собой хитозан. Хитозан может характеризоваться степенью деацетилирования от приблизительно 50 до приблизительно 100%. В некоторых вариантах осуществления хитозан может характеризоваться степенью деацетилирования, составляющей приблизительно 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 или 100%. В определенных вариантах осуществления хитозан может характеризоваться степенью деацетилирования от приблизительно 70 до приблизительно 100% или более чем приблизительно

80%. В некоторых вариантах осуществления хитозан может иметь молекулярную массу, большую чем приблизительно 80000 Да.

Биополимер, использующийся в способе настоящего изобретения, может быть подвергнут модифицированию заряда в соответствии со способом, описанным в настоящем документе (например, в результате проведения реакции между биополимером и агентом модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси). Однако, как это должны понимать специалисты в соответствующей области техники, биополимер по самой своей природе может нести заряд (т.е. биополимер может быть заряженным в естественном состоянии в том смысле, что заряд будет присутствовать на биополимере не в результате осуществления способа настоящего изобретения). Таким образом, способ настоящего изобретения может изменять заряд, присутствующий на биополимере, (например, тип и/или величину заряда). В некоторых вариантах осуществления биополимер с модифицированным зарядом может быть растворимым (например, частично или полностью растворимым) в полярном растворителе, таком как, например, вода и/или полярный органический растворитель, при комнатной температуре и/или неполярном растворителе при комнатной температуре. В некоторых вариантах осуществления биополимер с модифицированным зарядом настоящего изобретения может быть по меньшей мере на 70% растворимым в полярном и/или неполярном растворителе при комнатной температуре. Растворимость может быть использована в качестве показателя и/или характеристики степени модифицирования заряда.

Термин "агент модифицирования заряда" в соответствии с использованием в настоящем документе относится к молекуле или соединению, содержащим один фрагмент, который может вступать в реакцию с аминовой и/или гидроксильной группой биополимера, и второй фрагмент, который может быть положительно заряженным или отрицательно заряженным в подходящих для использования условиях, таких как, например, при определенном значении pH. Термин "фрагмент" в соответствии с использованием в настоящем документе относится к части молекулы или соединения, имеющей конкретный функциональный или структурный признак. Например, фрагмент может содержать функциональную группу или реакционно-способную часть соединения. Как это должны понимать специалисты в соответствующей области техники, сильный кислотный фрагмент (например, $-\text{SO}_3\text{H}$) или слабый кислотный фрагмент (например, $-\text{COOH}$) могут образовывать отрицательно заряженный фрагмент, а сильный основной фрагмент (например, $-\text{NH}_3\text{OH}$) или слабый основной фрагмент ($-\text{NH}_2$) могут образовывать положительно заряженный фрагмент.

Агент модифицирования заряда может содержать по меньшей мере один фрагмент, который может представлять собой положительно заряженную группу, такую как нижеследующее, но не ограничивающееся только этим: группа первичного амина, вторичного амина, третичного амина, четвертичных аммония, сульфония и/или фосфония. Примеры агентов модифицирования заряда, которые могут содержать положительно заряженный фрагмент, включают нижеследующее, но не ограничивающееся только этим: этиленмин, N-(2-гидроксиэтил)этиленмин, цианамид, бета-морфолиноэтилхлорид, бета-диэтиламиноэтилхлорид, S-диэтиламино-1,2-эпоксипропандиметиламиноэтилметакрилат, эпокси-3-метиламмоний, хлорид глицидилтриметиламмония (например, продукт QUAB® 151), хлорид N-(2,3-эпоксипропил)триметиламмония, хлорид (4-хлорбутен-2)триметиламмония, йодид 2-хлорэтилметилэтилсульфония и/или хлорид Z-хлорэтилтрибутилфосфония. В некоторых вариантах осуществления агент модифицирования заряда содержит алкильную группу, гидроксильную группу третичного амина, алкильную группу или гидроксильную группу четвертичного аммония.

В некоторых вариантах осуществления положительно заряженный фрагмент может быть введен в и/или на биополимер в результате проведения реакции между биополимером и агентом модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси, необязательно в присутствии катализатора. Данная реакция может представлять собой способ в сухом расплаве или может представлять собой реакцию этерификации с образованием простого или сложного эфиров.

Агент модифицирования заряда может содержать по меньшей мере один фрагмент, который может представлять собой отрицательно заряженную группу, такую как нижеследующее, но не ограничивающееся только этим: карбоксильная, сульфонатная, сульфатная и/или фосфатная группа (например, в случае триполифосфата натрия). Примеры агентов модифицирования заряда, которые могут содержать отрицательно заряженный фрагмент, включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим:

кислоты (например, лимонная кислота, ледяная уксусная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) и/или диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПУ));

моногалогензамещенные жирные кислоты (например, монохлоруксусная кислота); ацетаты (например, монохлорацетат натрия);

ангидриды (например, янтарный ангидрид, малеиновый ангидрид, цитраконовый ангидрид и/или октенилянтарный ангидрид);

алкиловые сложные эфиры акриловой кислоты, кротоновой кислоты или итаконовой кислоты (например, метиловые и этиловые сложные эфиры акриловой кислоты, кротоновой кислоты или итаконовой кислоты);

акрилонитрил;

периодат натрия;

сульфоны и/или

сульфоновые кислоты (например, галогеналкансульфоновые кислоты, хлороксипропансульфоновая кислота, эпоксипропансульфоновая кислота, хлороксипропансульфоновая кислота, эпоксипропансульфоновая кислота, этенсульфоновая кислота и/или их соли).

В некоторых вариантах осуществления отрицательно заряженный фрагмент может быть введен в биополимер в результате проведения реакции между биополимером и агентом модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси в присутствии щелочного катализатора. В определенных вариантах осуществления агент модифицирования заряда может представлять собой акрилонитрил, а за реакцией между биополимером и акрилонитрилом в присутствии щелочного катализатора может последовать гидролиз цианоэтильных групп. В случае агента модифицирования заряда, являющегося периодатом натрия, за реакцией с биополимером может последовать обработка для превращения карбонильных групп в карбоксильные группы, такая как нижеследующее, но не ограничивающаяся только этим: обработка хлоритом натрия и/или обработка бисульфитом натрия и/или бисульфитом калия. В определенных вариантах осуществления как карбоксильные, так и сульфонатные группы могут быть введены в биополимер в результате проведения реакции между биополимером и ангидридом ненасыщенной кислоты (например, малеиновой кислоты) и бисульфитом. Бисульфит может быть введен в реакцию с ненасыщенной связью сложного полуэфира полисахарида.

В некоторых вариантах осуществления для получения биополимера с модифицированным зарядом агент модифицирования заряда может вступать в реакцию с аминовой и/или гидроксильной группой биополимера. Биополимер с модифицированным зарядом может быть катионным (т.е. имеющим результирующий положительный заряд) или может быть анионным (т.е. имеющим результирующий отрицательный заряд). В некоторых вариантах осуществления биополимер с модифицированным зарядом может содержать как положительно, так и отрицательно заряженные фрагменты.

Биополимер, использующийся в способе настоящего изобретения, может быть сшитым в результате проведения реакции между сшивающим агентом и биополимером и необязательно по меньшей мере одним другим биополимером, который необязательно может быть подвергнут модифицированию заряда. В некоторых вариантах осуществления сшивающий агент может быть введен в реакцию по меньшей мере с одним биополимером с модифицированным зарядом. Термин "сшивающий агент" в соответствии с использованием в настоящем документе относится к соединению, которое соединяет две и более цепи биополимера и/или части биополимера друг с другом, при этом биополимер необязательно является подвергнутым модифицированию заряда. Достижения соединения можно добиться при использовании ковалентной связи или ионной связи. В некоторых вариантах осуществления соединение может быть осуществлено через фрагмент или группу биополимера или других биополимеров.

Примеры сшивающих агентов включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: эпихлоргидрин, глутаровый альдегид, щавелевая кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, пимелиновая кислота, фумаровая кислота, малеиновая кислота, яблочная кислота, винная кислота, триметафосфат натрия, триполифосфат натрия, ионные сшиватели (например, хлорид кальция, гидроксид кальция и т.п.), поли(этиленгликоль)диглицидиловый простой эфир (ПЭГДЭ), поли(пропиленгликоль)диглицидиловый простой эфир (ППГДЭ) и/или ангидрид, такой как, например, янтарный ангидрид и малеиновый ангидрид. В некоторых вариантах осуществления сшивающий агент является нетоксическим.

Как это можно сказать без желания связывать себя какой-либо конкретной теорией, в некоторых вариантах осуществления агент модифицирования заряда, такой как, например, лимонная кислота, при нагревании внутри экструдера может подвергаться дегидратации с образованием ангидрида. С ангидридом могут вступать в реакцию свободные гидроксильные группы из биополимера, такого как, например, крахмал, присутствующего в реакционной смеси, с образованием цитрата крахмала. Кроме того, как это можно сказать без желания связывать себя какой-либо конкретной теорией, в некоторых вариантах осуществления сделать возможным прохождение сшивания биополимера и/или биополимера с модифицированным зарядом может дополнительная дегидратация биополимера и/или биополимера с модифицированным зарядом. В некоторых вариантах осуществления достижения сшивания биополимера и/или биополимера с модифицированным зарядом можно добиться вследствие действия теплоты внутри экструдера и/или в ходе последующей обработки, такого как способ тепловой последующей обработки. В некоторых вариантах осуществления биополимер с модифицированным зарядом может быть получен при использовании полимеризации безводных кислот с раскрытием цикла.

Модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может включать множество пор или свободных пространств, сформированных в нем. Поры или свободные пространства могут иметь средний диаметр от приблизительно 0,1 до приблизительно 500 мкм, таком как нижеследующее, но не ограничивающимся только этим: от приблизительно 10 до приблизительно 500 мкм, от приблизительно 50 до приблизительно 500 мкм, от приблизительно 100 до приблизительно 400 мкм или от приблизительно 250 до приблизительно 500 мкм. В определенных вариантах осуществления поры или свободные пространства могут иметь средний диаметр, составляющий приблизительно 0,1, 1, 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 или 500 мкм.

В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) характеризуется результирующим положительным зарядом (т.е. является катионным) или результирующим отрицательным зарядом (т.е. является анионным). В определенных вариантах осуществления модифицированный биополимер (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) представляет собой полиамфолит. В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер может представлять собой полиэлектролит, который может быть гидрофильным (например, вследствие количества ионизируемых групп, присутствующих на модифицированном биополимере). В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может представлять собой суперабсорбент. В некоторых вариантах осуществления суперабсорбент настоящего изобретения может абсорбировать текучую среду в количестве, соответствующем приблизительно 15-кратному и большему превышению (например, превышению 20×, 30×, 40×, 50×, 100× и т.п.) его массы. Суперабсорбент в некоторых вариантах осуществления может абсорбировать 0,9%-ный солевой раствор в количестве, соответствующем приблизительно 20-кратному и большему превышению (например, превышению 25×, 30× и т.п.) при комнатной температуре, и/или воду в количестве, соответствующем приблизительно 35-кратному и большему превышению (например, превышению 40×, 45× и т.п.) при комнатной температуре. В некоторых вариантах осуществления сшитый биополимер с модифицированным зарядом настоящего изобретения является подвергнутым модифицированию заряда и сшиванию в экструдере. Некоторые варианты осуществления настоящего изобретения могут обеспечить получение сшитого биополимера с модифицированным зарядом в способе одностадийного экструдирования.

Модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может представлять собой биосорбент и/или может быть биоразлагаемым. Термин "биосорбент" в соответствии с использованием в настоящем документе может относиться к абсорбенту (например, который может быть использован при удалении текучей среды) и/или к адсорбенту (например, который может быть использован в качестве ионообменного материала и/или материала, хелатирующего металл). В некоторых вариантах осуществления биосорбент может представлять собой суперабсорбент.

Модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом и/или биополимер с модифицированным зарядом) могут характеризоваться плотностью заряда, составляющей приблизительно 3 мэкв./г и более согласно определению в результате титрования. Например, в некоторых вариантах осуществления плотность заряда может быть определена в результате титрования в соответствии с описанием изобретения в примере 1.1. В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер может характеризоваться плотностью заряда, составляющей приблизительно 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5, 10 мэкв./г и более согласно определению в результате титрования. В определенных вариантах осуществления модифицированный биополимер может характеризоваться плотностью заряда, составляющей по меньшей мере приблизительно 5 мэкв./г согласно определению в результате титрования.

В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может обеспечить получение модифицированного биополимера (например, сшитого биополимера с модифицированным зарядом и/или биополимера с модифицированным зарядом), характеризующегося модифицированием заряда, по существу однородно распределенным по всему объему модифицированного биополимера. Таким образом, модифицированный биополимер может характеризоваться, по существу, однородной плотностью заряда. В некоторых вариантах осуществления однородность плотности заряда для модифицированного биополимера может быть определена в результате оценки присутствия нерастворимых материалов после воздействия на модифицированный биополимер растворителем, таким как, например, вода. Наблюдение частиц (таких как, например, частицы при 1-10 мкм) может свидетельствовать об отсутствии модифицирования заряда в частицах и/или модифицированном биополимере. В некоторых вариантах осуществления распределение плотности заряда на модифицированном биополимере может быть определено и/или оценено при использовании одной или нескольких спектрографических аналитических методик, таких как нижеследующее, но не ограничивающихся только этим: ЭДС, ЭПС, ВПМСВИ для противоиона заряженного фрагмента. В некоторых вариантах осуществления неравномерное распределение противоионов и/или присутствие частиц (например, частиц при 1-10 мкм), не имеющих противоиона, свидетельствуют о неоднородности и/или неомогенности в отношении распределения заряда на модифицированном биополимере.

В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер может характеризоваться увеличенной плотностью заряда и/или степенью сшивания в сопоставлении с тем, что имеет место для модифицированного биополимера (например, сшитого биополимера с модифицированным зарядом), полученного при использовании обычного способа. Термин "обычный способ" в соответствии с использованием в настоящем документе в отношении способа получения модифицированного биополимера относится к способу получения модифицированного биополимера, в котором биополимер представляет собой твердое вещество (например, дисперсные частицы), а реакция между биополимером и по меньшей

мере одним реагентом в способе протекает на твердой межфазной поверхности биополимера. В некоторых вариантах осуществления обычным способом может быть способ, который не включает получения гомогенной реакционной смеси, и/или который не включает способа экструдирования из расплава, такого как способ реакционного экструдирования. В некоторых вариантах осуществления обычным способом могут являться полусухой способ, многофазный способ, способ, включающий межфазную поверхность жидкости с твердым материалом, и/или гетерогенный способ. В определенных вариантах осуществления обычным способом могут являться химический способ в гетерогенной влажной среде и/или многофазный способ.

Модифицированный биополимер может характеризоваться плотностью заряда и/или степенью сшивания, которые являются увеличенными по меньшей мере на приблизительно 5% и более в сопоставлении с тем, что имеет место для модифицированного биополимера, полученного при использовании обычного способа. В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер может характеризоваться плотностью заряда и/или степенью сшивания, которые являются увеличенными по меньшей мере приблизительно на 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 150, 200% и более в сопоставлении с тем, что имеет место для модифицированного биополимера, полученного при использовании обычного способа.

В некоторых вариантах осуществления степень или величина сшивания, присутствующего в модифицированном биополимере настоящего изобретения (например, сшитом биополимере с модифицированным зарядом и/или сшитом биополимере), могут придавать модифицированному биополимеру механическую жесткость и/или коррелировать со степенью механической жесткости в модифицированном биополимере.

В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может характеризоваться степенью замещения, составляющей приблизительно 0,01 и более, такой как, например, находящаяся в диапазоне от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,3. Например, в некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер может характеризоваться степенью замещения, составляющей приблизительно 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3 и более. В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер может характеризоваться степенью замещения от приблизительно 0,09 до приблизительно 0,3 или от приблизительно 0,1 до приблизительно 0,25. В некоторых вариантах осуществления степень замещения может быть измерена при использовании уровня содержания азота.

В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может характеризоваться способностью к свободному набуханию (CCN), составляющей приблизительно 5 г/г и более, такой как, например, находящаяся в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 100 г/г. Например, в некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер может характеризоваться значением CCN, составляющим приблизительно 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100 и более.

В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может характеризоваться удерживающей способностью в центрифуге (УСЦ), составляющей приблизительно 1 г/г и более, такой как, например, находящаяся в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 60 г/г. Например, в некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер может характеризоваться значением УСЦ, составляющим приблизительно 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60 и более.

Модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может включать множество пор и/или свободных пространств. Модифицированный биополимер может характеризоваться увеличенными пористостью и/или размером пор в сопоставлении с тем, что имеет место для модифицированного биополимера, полученного при использовании обычного способа. Пористость может быть увеличена в результате увеличения количества пор или свободных пространств. Поры или свободные пространства могут иметь по существу идентичный размер (например, при варьировании по размеру или диаметру на менее, чем приблизительно 20%) или могут иметь различные размеры. Модифицированный биополимер может характеризоваться пористостью и/или размером пор, которые являются увеличенными по меньшей мере на приблизительно 5% и более в сопоставлении с тем, что имеет место для модифицированного биополимера, полученного при использовании обычного способа. В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер может характеризоваться пористостью и/или размером пор, которые являются увеличенными по меньшей мере на приблизительно 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 150, 200% и более в сопоставлении с тем, что имеет место для модифицированного биополимера, полученного при

использовании обычного способа.

В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер может характеризоваться более однородными пористостью и/или размером пор в сопоставлении с тем, что имеет место для модифицированного биополимера, полученного при использовании обычного способа. Более однородная пористость может включать более однородно или равномерно диспергированное количество пор или свободных пространств по всему модифицированному биополимеру. В некоторых вариантах осуществления более однородный размер пор может включать более однородный диаметр пор или свободных пространств по всему модифицированному биополимеру. В определенных вариантах осуществления пористость и/или размер пор модифицированного биополимера могут быть более однородными в сопоставлении с пористостью и/или размером пор модифицированного биополимера, полученного при использовании обычного способа и могут варьироваться на менее, чем приблизительно 20%, таким образом, как, например, на приблизительно 20, 15, 10, 5% и менее, согласно определению в результате сравнения двух и более определенных областей модифицированного биополимера в сопоставлении с двумя и более определенными областями модифицированного биополимера, полученного при использовании обычного способа.

Модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может изолировать, связывать, абсорбировать, хелатировать, поглощать, адсорбировать и/или так далее текучую среду (например, воду, углеводороды, масла, спирты, водные растворы, неводные растворы, ионные растворы, такие как растворы соли, биологические жидкости, такие как кровь и/или моча, газы, сточные воды и/или жидкости для гидравлического разрыва пласта), заряженные частицы (например, ионы, такие как ионы калия (K^+), ионы кальция (Ca^{2+}), ионы натрия (Na^+), хлорид-ионы (Cl^-), фторид-ионы (F^-), фосфит-ионы (PO_3^{3-}), сульфат-ионы (SO_4^{2-}), сульфит-ионы (SO_3^{2-}), фосфат-ионы (PO_4^{3-}), полиатомные ионы и/или металлические ионы; заряженные пептиды, полипептиды, нуклеиновые кислоты и/или олигонуклеотиды и т.п.) и/или металл (например, свинец, ртуть, кадмий, мышьяк, медь, хром, таллий, селен, цинк, кальций, магний, серебро, бор и т.п.). В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может физически адсорбировать структурные единицы, присутствующие в текучей среде, такие как нижеследующее, но не ограничивающиеся только этим: ионные частицы и/или металл. Структурные единицы могут быть растворенными в текучей среде. В определенных вариантах осуществления модифицированный биополимер может связывать текучую среду, заряженные частицы и/или металл, таким образом, как, например, в результате образования водородной связи, образования ковалентной связи, ван-дер-Ваальсова/адсорбционного связывания и/или образования ионной связи.

В определенных вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может изолировать, связывать, абсорбировать, хелатировать, поглощать, адсорбировать и так далее ион и/или металл. Металл может иметь ионизированную форму, такую как форма соли. Как это должны понимать специалисты в соответствующей области техники, металл может существовать в нескольких ионизированных формах, таких как одновалентные, двухвалентные, поливалентные, анионные и/или катионные формы. Кроме того, примеры ионов и/или металлов в любой ионизированной форме, которые модифицированный биополимер настоящего изобретения может изолировать, связывать, абсорбировать, хелатировать, поглощать, адсорбировать и/или так далее, включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: натрий, калий, литий, аммоний, барий, стронций, марганец, серебро, цезий, цинк, кадмий, селен, кальций, магний, железо, радий, ртуть, медь, свинец, никель, хром, мышьяк, золото, уран, хлорид, бромид, нитрат, йодид, карбонат, сульфат и/или фосфат.

В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может изолировать, связывать, абсорбировать, хелатировать, поглощать, адсорбировать и так далее органическое соединение. Примеры органических соединений включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: толуол, ксилолы, бензол, этилбензол, триметилбензол, ацетон и/или метанол.

Модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может изолировать, связывать, абсорбировать, хелатировать, поглощать, адсорбировать и/или так далее увеличенное количество или концентрацию текучей среды, заряженных частиц и/или металла в сопоставлении с тем, что имеет место для модифицированного биополимера, полученного при использовании обычного способа. Модифицированный биополимер может изолировать, связывать, абсорбировать, хелатировать, поглощать, адсорбировать и/или так далее увеличенное количество или концентрацию текучей среды, заряженных частиц и/или металла по меньшей мере на приблизительно 5% и более в сопоставлении с тем, что имеет место для модифицированного биополимера, полученного при использовании обычного способа. В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер может изолировать, связывать, абсорбировать, хелатировать, поглощать, адсорбировать и/или так далее увеличенные количество или концентрацию текучей среды, заряженных частиц и/или металла по меньшей мере на приблизительно 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 150, 200% и более в сопоставлении с тем, что имеет место для модифицированного биополи-

мера, полученного при использовании обычного способа.

В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения может содержать крахмал и хитозан. Крахмал и хитозан могут быть как с модифицированными зарядами, так и сшитыми друг с другом с образованием сшитого биополимера крахмал-хитозан с модифицированным зарядом.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения может быть предложен способ получения биополимера с модифицированным зарядом. Способ может включать проведение реакции между биополимером и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси для получения биополимера с модифицированным зарядом. В некоторых вариантах осуществления способ может включать объединение биополимера и по меньшей мере одного агента модифицирования заряда, необязательно совместно с пластификатором и/или катализатором, для получения гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления способ может включать проведение реакции между двумя и более различными биополимерами и агентом модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси. Необязательно перед осуществлением стадии проведения реакции по меньшей мере один из двух и более различных биополимеров может быть подвергнут модифицированию заряда (например, в соответствии со способом настоящего изобретения).

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения может быть предложен способ получения сшитого биополимера. Способ может включать проведение реакции между биополимером и по меньшей мере одним сшивающим агентом в гомогенной реакционной смеси для получения сшитого биополимера. В некоторых вариантах осуществления способ может включать объединение биополимера и по меньшей мере одного сшивающего агента, необязательно с пластификатором и/или катализатором, для получения гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления способ может включать проведение реакции между двумя и более различными биополимерами и сшивающим агентом в гомогенной реакционной смеси.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения может быть предложен способ получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом. Способ может включать проведение реакции между биополимером и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси для получения биополимера с модифицированным зарядом и сшивание биополимера с модифицированным зарядом в гомогенной реакционной смеси для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом. Некоторые варианты осуществления могут включать проведение реакции между двумя и более различными биополимерами и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси для получения по меньшей мере одного биополимера с модифицированным зарядом. В некоторых вариантах осуществления биополимер с модифицированным зарядом может быть сшитым с одним или несколькими различными биополимерами в гомогенной реакционной смеси, и один или несколько различных биополимеров необязательно могут быть подвергнуты модифицированию заряда, таким образом, как, например, перед осуществлением стадии объединения, проведения реакции и/или сшивания. В некоторых вариантах осуществления биополимер с модифицированным зарядом, полученный в соответствии со способом настоящего изобретения, используют для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом настоящего изобретения. В некоторых вариантах осуществления биополимер и по меньшей мере один агент модифицирования заряда могут быть объединены для получения гомогенной реакционной смеси.

В некоторых вариантах осуществления одна или несколько стадий способа настоящего изобретения (например, стадия объединения, проведения реакции и/или сшивания) могут протекать одновременно и/или последовательно с другой стадией в способе. Например, в некоторых вариантах осуществления стадия проведения реакции для получения биополимера с модифицированным зарядом настоящего изобретения может протекать одновременно со стадией сшивания для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом настоящего изобретения. Один дополнительный пример включает в некоторых вариантах осуществления возможность осуществления стадии сшивания для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом настоящего изобретения после осуществления стадии проведения реакции для получения биополимера с модифицированным зарядом. В некоторых вариантах осуществления стадии проведения реакции и сшивания осуществляют в различных реакционных зонах экструдера.

В некоторых вариантах осуществления способ получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом может включать объединение первого биополимера с модифицированным зарядом и второго биополимера с модифицированным зарядом, который отличается от первого биополимера с модифицированным зарядом, необязательно совместно с пластификатором, сшивающим агентом и/или катализатором, для получения гомогенной реакционной смеси и сшивание первого и второго биополимеров с модифицированными зарядами в гомогенной реакционной смеси для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом. Первый и/или второй биополимеры с модифицированными зарядами могут быть подвергнуты модифицированию заряда в соответствии со способом настоящего изобретения.

Некоторые варианты осуществления включают способ получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом, включающий

объединение первого биополимера, второго биополимера, который отличается от первого биополимера по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда, пластификатора и необязательно катализатора для получения гомогенной реакционной смеси;

проведение реакции между первым биополимером и вторым биополимером и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда для получения первого биополимера с модифицированным зарядом и второго биополимера с модифицированным зарядом;

сшивание первого биополимера с модифицированным зарядом и второго биополимера с модифицированным зарядом для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом.

В некоторых вариантах осуществления способ получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом включает

объединение первого биополимера, первого агента модифицирования заряда и необязательно катализатора для получения гомогенной реакционной смеси, содержащей первый биополимер с модифицированным зарядом;

добавление второго биополимера с модифицированным зарядом и пластификатора к гомогенной реакционной смеси, содержащей первый биополимер с модифицированным зарядом; и

сшивание первого биополимера с модифицированным зарядом и второго биополимера с модифицированным зарядом для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом.

В некоторых вариантах осуществления второй биополимер с модифицированным зарядом получают в соответствии со способом настоящего изобретения.

Некоторые варианты осуществления включают способ получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом, включающий

объединение первого биополимера, первого агента модифицирования заряда и необязательно катализатора для получения первого биополимера с модифицированным зарядом;

получение гомогенной реакционной смеси, содержащей первый биополимер с модифицированным зарядом, второй биополимер с модифицированным зарядом и пластификатор; и

сшивание первого биополимера с модифицированным зарядом и второго биополимера с модифицированным зарядом для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом.

В некоторых вариантах осуществления второй биополимер с модифицированным зарядом получают в соответствии со способом настоящего изобретения.

В некоторых вариантах осуществления способ получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом включает

получение гомогенной реакционной смеси, содержащей первый биополимер, второй биополимер, который необязательно является подвергнутым модифицированию заряда, и по меньшей мере один агент модифицирования заряда;

проведение реакции между первым биополимером и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси для получения биополимера с модифицированным зарядом;

сшивание биополимера с модифицированным зарядом и второго биополимера в гомогенной реакционной смеси для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом.

В некоторых вариантах осуществления второй биополимер может быть подвергнут модифицированию заряда в соответствии со способом настоящего изобретения.

В некоторых вариантах осуществления способ получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом включает:

получение первой гомогенной реакционной смеси, содержащей первый биополимер и по меньшей мере один агент модифицирования заряда;

проведение реакции между первым биополимером и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда в первой гомогенной реакционной смеси для получения биополимера с модифицированным зарядом;

объединение биополимера с модифицированным зарядом и второго биополимера, который необязательно является подвергнутым модифицированию заряда для получения второй гомогенной реакционной смеси; и

сшивание биополимера с модифицированным зарядом и второго биополимера во второй гомогенной реакционной смеси для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом.

В некоторых вариантах осуществления второй биополимер может быть подвергнут модифицированию заряда в соответствии со способом настоящего изобретения.

В некоторых вариантах осуществления способ получения модифицированного биополимера настоящего изобретения (например, сшитого биополимера с модифицированным зарядом) может протекать и/или осуществляться в рамках непрерывного способа. В некоторых вариантах осуществления стадии проведения реакции и/или сшивания могут протекать и/или осуществляться в рамках непрерывного способа. Непрерывным способом является способ, который не включает промежуточных стадий, которые

прекращают реакцию в способе. Примеры промежуточных стадий включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: изменение буфера или предусматривание стадии промывания перед получением продукта. Непрерывный способ может быть осуществлен или реализован в экструдере, необязательно при использовании способа реакционного экструдирования. Например, непрерывный способ включает способ, в котором все реагенты добавляют в экструдер либо в одно и то же время, либо в различные моменты времени, и способ протекает непрерывно (т.е. без прекращения для промежуточных стадий) вплоть до экструдирования модифицированного биополимера. Непрерывный способ также может включать стадию в способе настоящего изобретения, которую осуществляют или реализуют в экструдере, такую как стадия проведения реакции и/или сшивания.

В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может включать непрерывный способ со следующим далее не непрерывным способом, таким как нижеследующее, но не ограничиваемым только этим: стадия последующей обработки. В определенных вариантах осуществления способ настоящего изобретения может включать непрерывный способ, не непрерывный способ (например, периодический способ) и необязательно последующий непрерывный способ. В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может включать непрерывный способ получения биополимера с модифицированным зарядом (например, крахмала с модифицированным зарядом), а после этого биополимер с модифицированным зарядом может быть подвергнут последующей обработке, которая необязательно может представлять собой периодический способ. Способ может, кроме того, включать еще один непрерывный способ, в котором биополимер с модифицированным зарядом может быть введен в реакцию с другим биополимером (например, хитозаном), который необязательно может быть подвергнут модифицированию заряда.

Термин "способ реакционного экструдирования" в соответствии с использованием в настоящем документе относится к способу, в котором биополимер является модифицированным как химически, так и физически. Способ реакционного экструдирования может обеспечить проведение химического модифицирования биополимера, такого как нижеследующее, но не ограничивающегося только этим: прививка на биополимер, сшивание биополимера, функционализация биополимера и/или модифицирование заряда биополимера. В некоторых вариантах осуществления способ реакционного экструдирования может обеспечить проведение полимеризации и/или разветвления биополимера. Полимеризация и/или разветвление могут протекать с другим биополимером с образованием сополимера. Одним примером физического модифицирования может быть изменение формы биополимера, такое как нижеследующее, но не ограничивающееся только этим: переход от порошкообразной, дисперсной и/или твердой формы к расплавленной или плавленной форме.

По меньшей мере, один агент модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве от приблизительно 5 до приблизительно 200% и более при расчете на массу биополимера, присутствующего в гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере один агент модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве, составляющем приблизительно 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200% и более при расчете на массу биополимера, присутствующего в гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере один агент модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве, составляющем по меньшей мере приблизительно 75% при расчете на массу биополимера, присутствующего в гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может включать по меньшей мере один агент модифицирования заряда, присутствующий в гомогенной реакционной смеси в количестве, составляющем по меньшей мере приблизительно 75% при расчете на массу биополимера, и обеспечить получение модифицированного биополимера, характеризующегося плотностью заряда, составляющей по меньшей мере 1,5 мэкв./г модифицированного биополимера.

Гомогенной реакционной смесью является расплавленная смесь всех компонентов в одной фазе. В некоторых вариантах осуществления гомогенная реакционная смесь может быть получена при использовании экструдера. В определенных вариантах осуществления гомогенная реакционная смесь может быть получена при использовании способа реакционного экструдирования в экструдере. Гомогенная реакционная смесь может иметь форму одной жидкой фазы. Гомогенная реакционная смесь может обеспечить получение однородного распределения компонентов или реагентов в сопоставлении с тем, что имеет место для обычного способа. В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может обеспечить прохождение химической реакции, которая протекает более однородно и/или полно вследствие образования гомогенной реакционной смеси в сопоставлении с тем, что имеет место в обычном способе. В некоторых вариантах осуществления биополимер в гомогенной реакционной смеси может быть расплавленным термопластическим материалом. Биополимер термомеханически и/или химически может вступать в реакцию с одним или несколькими реагентами с образованием биополимера с модифицированным зарядом настоящего изобретения, который может представлять собой термопластический и/или вязкоупругий материал. В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения удаляет водородную связь и/или кристаллические домены, присутствующие в биополимере. Это может позволить сделать все или по существу все части биополимера доступными для химической реакции, такой

как, например, модифицирование заряда и/или сшивание.

В некоторых вариантах осуществления гомогенная реакционная смесь может содержать пластифицированный биополимер, который может сделать возможным больший доступ к фрагментам по всему биополимеру. В противоположность этому в гетерогенной межфазной реакции (например, в которой модифицированные биополимеры синтезируют при использовании способа нанесения покрытия, в разбавленной суспензии или с применением концентрированного раствора геля) имеет место ограниченное количество фрагментов (например, свободных гидроксильных), подвергающихся воздействию реагента, поскольку поверхностные фрагменты подвергаются воздействию реагента, но не внутренние фрагменты, которые ему не подвергаются. Таким образом, реакцию проводят на поверхности твердой гранулы, как это продемонстрировано на фиг. 1А, таким образом, как, например, в результате непосредственного превращения либо полукристаллических гранул в водной суспензии, либо в результате осуществления сухого способа. Фиг. 1В демонстрирует один пример схемы гомогенной межфазной реакции, при которой биополимер в присутствии пластификатора пластифицируют для получения термопластического поведения. Под воздействием термомеханической энергии гранула крахмала будет расплавляться. Пластификатор может адсорбироваться на крахмал в результате нагревания смеси, и при подводе механической и тепловой энергии может протекать деструкция структуры гранулы биополимера. В присутствии пластификатора гранулы биополимера могут быть преобразованы в непрерывную фазу, и фрагменты (например, свободные гидроксильные группы) могут быть доступными для вступления в реакцию с реагентом. В некоторых вариантах осуществления гомогенная реакционная смесь может содействовать распределению модифицирования (например, модифицирования заряда) вдоль по цепи биополимера и/или более однородному распределению по всему биополимеру в противоположность обычному способу, такому как, например, способ, при котором достижения модифицирования добиваются только на поверхности (например, на поверхности твердой гранулы биополимера).

В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может обеспечить получение модифицированного биополимера (например, биополимера с модифицированным зарядом и/или сшитого биополимера с модифицированным зарядом), у которого отсутствует гранулярная структура и/или морфология. В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может разрушать или устранять кристаллическую структуру и/или домены биополимера и/или модифицированного биополимера.

В определенных вариантах осуществления способ настоящего изобретения может обеспечить проведение реакции при более ускоренной кинетике в сопоставлении с кинетикой той же самой реакции в обычном способе. Скорость по меньшей мере одной реакции в способе настоящего изобретения может быть увеличена в сопоставлении со скоростью той же самой реакции в обычном способе. В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения обеспечивает получение совокупной большей скорости реакции для получения модифицированного биополимера настоящего изобретения в сопоставлении с тем, что имеет место в обычном способе. В некоторых вариантах осуществления в гомогенной реакционной смеси с биополимером и агентом модифицирования заряда может присутствовать пластификатор. В некоторых вариантах осуществления пластификатор может быть объединен с биополимером и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда с образованием гомогенной реакционной смеси. Пластификатор в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 400% и более при расчете на массу биополимера, присутствующего в гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления пластификатор в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве, составляющем приблизительно 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400% и более при расчете на массу биополимера, присутствующего в гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления пластификатор в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве, составляющем по меньшей мере приблизительно 30% и более при расчете на массу биополимера (например, крахмала), присутствующего в гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления пластификатор в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве, составляющем по меньшей мере приблизительно 100% и более при расчете на массу биополимера (например, хитозана, гемицеллюлозы, пектина и/или соевого белка), присутствующего в гомогенной реакционной смеси.

В некоторых вариантах осуществления, в которых используют реакционно-способный пластификатор (т.е. пластификатор, который используется в качестве как пластификатора, так и реагента), такой как, например, лимонная кислота, пластификатор может присутствовать в количестве, составляющем приблизительно 100, 125, 150, 175, 200% и более при расчете на массу биополимера (например, крахмала), присутствующего в гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления реакционно-способный пластификатор может присутствовать в количестве в диапазоне от приблизительно 70 до приблизительно 175% при расчете на массу биополимера (например, крахмала), присутствующего в гомогенной реакционной смеси, таким как, например, от приблизительно 75 до приблизительно 100% или от приблизительно 90 до приблизительно 150%. В некоторых вариантах осуществления, в которых используют нерекционноспособный пластификатор (т.е. пластификатор, функция которого заключается

только в обеспечении экструдирования материала, а не в использовании в качестве реагента), такой как, например, вода и при некоторых значениях pH глицерин, пластификатор может присутствовать в количестве, составляющем приблизительно 100% и менее, таком как, например, меньше чем 75, 50 или 25%. В некоторых вариантах осуществления неакционноспособный пластификатор может присутствовать в количестве от приблизительно 20 до приблизительно 200% при расчете на массу биополимера, присутствующего в гомогенной реакционной смеси, таком как, например, от приблизительно 20 до приблизительно 50%, от приблизительно 75 до приблизительно 100% или от приблизительно 90 до приблизительно 150%.

Пластификатор может уменьшать температуру стеклования (T_g). В некоторых вариантах осуществления пластификатор может улучшать гибкость, обрабатываемость, растяжимость и/или перерабатываемость биополимера и может это осуществлять в результате уменьшения температуры стеклования (T_g). В определенных вариантах осуществления биополимер, экструдированный при использовании способа настоящего изобретения, может не быть термопластичским. Таким образом, для экструдирования биополимера, который не является термопластичским, температура стеклования (T_g) должна быть уменьшена в результате добавления пластификатора.

Пластификатор может уменьшать натяжение при деформировании, твердость, плотность вязкость и/или электростатический заряд биополимера и в то же самое время может увеличивать гибкость цепей, стойкость к разрушению и/или коэффициент диэлектрической проницаемости биополимера. Включение пластификатора также может оказывать воздействие и на другие свойства биополимера, такие как ниже следующее, но не ограничивающиеся только этим: степень кристалличности, оптическая прозрачность, электропроводность, горючесть и/или стойкость к биологическому разложению. В некоторых вариантах осуществления пластификатор может разрушать водородные связи, присутствующие в кристаллической структуре биополимера, и это может приводить к разрыву кристаллических доменов, которые не позволяют проводить тепловую переработку.

В некоторых вариантах осуществления пластификатор может дать возможность биополимеру расплавиться и/или стать термопластичским для получения одной фазы. В некоторых вариантах осуществления пластификатор может уменьшать значение T_g в результате сольватирования собственной кристалличности биополимера и разрушения водородных связей. Это может сделать возможной переработку в расплаве тех биополимеров, которые традиционно не являются перерабатываемыми в расплаве.

Пластификатор может представлять собой низкомолекулярное нелетучее соединение. Дополнительные примеры пластификаторов включают ниже следующее, но не ограничиваются только этим: лимонная кислота, трифенилфосфат, камфорное масло, амилацетат, аллилмочевина, сложные эфиры лимонной кислоты, сложные эфиры фталевой кислоты, диоктилфталат, сложные эфиры жирных кислот, бензоаты, тартраты, хлорированные углеводороды, сложные эфиры адипиновой кислоты, полиолы (например, глицерин, этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ), тетраэтиленгликоль, полиэтиленгликоль, пропиленгликоль (ПГ), сорбит, маннит, ксилит, жирные кислоты и/или растительные масла), лецитин, воска, аминокислоты, поверхностно-активные вещества и/или вода.

В некоторых вариантах осуществления в гомогенной реакционной смеси присутствует лимонная кислота, и она может исполнять функцию как агента модифицирования заряда, так и пластификатора.

В гомогенной реакционной смеси необязательно может присутствовать катализатор. В некоторых вариантах осуществления катализатор и/или пластификатор могут быть объединены с биополимером и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда для получения гомогенной реакционной смеси. Катализатор в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 100% и более при расчете на массу биополимера, присутствующего в гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления катализатор в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве, составляющем, приблизительно 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100% и более при расчете на массу биополимера, присутствующего в гомогенной реакционной смеси.

Катализатор может ускорять реакцию модифицирования заряда и/или сшивания. В некоторых вариантах осуществления катализатор может подстраивать значение pH для улучшения раскрытия химических связей. Примеры катализаторов включают ниже следующее, но не ограничиваются только этим: гипофосфит натрия, бисульфат натрия, бисульфит натрия и/или каустические средства (например, гидроксид натрия, гидроксид кальция и тому подобное). В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может быть осуществлен при значении pH, составляющем приблизительно 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 или 12. В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может быть осуществлен при значении pH в диапазоне от приблизительно 9 до приблизительно 12, от приблизительно 10 до приблизительно 12, от приблизительно 2 до приблизительно 7 или от приблизительно 2 до приблизительно 5.

В некоторых вариантах осуществления катализатор может представлять собой инициатор. В некоторых вариантах осуществления стадия сшивания может включать проведение реакции между биополимером и по меньшей мере одним сшивающим агентом, необязательно в присутствии инициатора. Биополимер может быть биополимером с модифицированным зарядом. Примеры инициаторов включают ни-

жеследующее, но не ограничиваются только этим: пероксиды, такие как ацилпероксиды (например, бензоилпероксид) и диалкил- или аралкилпероксиды (например, ди-трет-бутилпероксид, дикумилпероксид, кумилбутилпероксид, 1,1-ди-трет-бутилперокси-3,5,5-триметилциклогексан, 2,5-диметил-2,5-ди-трет-бутилпероксигексан и бис(трет-бутилпероксиизопропил)бензол); кетонпероксиды (например, циклогексанонпероксид и метилэтилкетонпероксид); метоксид натрия, персульфат калия, соединение четырехвалентного церия и аммония, гидроксид натрия и/или азосоединения (например, азо-бис-изобутиронитрил).

Инициатор в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 100% и более при расчете на массу биополимера, присутствующего в гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления инициатор в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве, составляющем приблизительно 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100% и более при расчете на массу биополимера, присутствующего в гомогенной реакционной смеси.

В способе получения модифицированного биополимера могут быть использованы необязательные добавки. Примеры необязательных добавок включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: красители, пигменты, органические наполнители, неорганические наполнители, мягчители (например, минеральные масла и синтетические масла), антипирены, ускорители кристаллизации, стабилизаторы (например, термо- и светостабилизаторы), связывающие агенты, зародышеобразователи, другие полимеры (например, не биополимеры) и/или т.п.

Получение гомогенной реакционной смеси может включать перемешивание в расплаве по меньшей мере одного биополимера и по меньшей мере одного агента модифицирования заряда, необязательно совместно по меньшей мере с одним пластификатором, катализатором (например, инициатором) и/или дополнительными добавками. В некоторых вариантах осуществления для получения гомогенной реакционной смеси могут быть объединены по меньшей мере один биополимер, по меньшей мере один агент модифицирования заряда, по меньшей мере один пластификатор и, необязательно, катализатор. В некоторых вариантах осуществления гомогенная реакционная смесь может быть образована и/или получена при использовании способа реакционного экструдирования. Способ реакционного экструдирования может быть осуществлен в экструдере.

В определенных вариантах осуществления может быть получена гомогенная реакционная смесь, содержащая по меньшей мере два различных биополимера. В некоторых вариантах осуществления может быть получена гомогенная реакционная смесь, содержащая биополимер с модифицированным зарядом и по меньшей мере один другой биополимер который необязательно может быть подвергнут модифицированию заряда. В случае присутствия в гомогенной реакционной смеси двух биополимеров первый биополимер в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве от приблизительно 10 до приблизительно 200% и более при расчете на массу второго биополимера, присутствующего в гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления первый биополимер в гомогенной реакционной смеси может присутствовать в количестве, составляющем приблизительно 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200% и более при расчете на массу второго биополимера, присутствующего в гомогенной реакционной смеси.

В некоторых вариантах осуществления первый биополимер и второй биополимер в гомогенной реакционной смеси могут присутствовать при соотношении в диапазоне от 0,1: 1 до 4: 1 (первый биополимер: второй биополимер), таким образом, как, например, при соотношении в диапазоне от 0,5: 1 до 2: 1 или от 1: 1 до 3: 1. В определенных вариантах осуществления первый биополимер и второй биополимер в гомогенной реакционной смеси могут присутствовать при соотношении, составляющем приблизительно 0,5: 1, 1: 1 или 1: 0,5.

В некоторых вариантах осуществления стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены и/или реализованы в гомогенной реакционной смеси. Стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены и/или реализованы при использовании способа реакционного экструдирования. В некоторых вариантах осуществления стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены при температуре от приблизительно 80 до приблизительно 200°C, таким образом, как, например, при температуре от приблизительно 80 до приблизительно 120°C, от приблизительно 80 до приблизительно 150°C, от приблизительно 90 до приблизительно 120°C, от приблизительно 100 до приблизительно 120°C, от приблизительно 100 до приблизительно 200°C, от приблизительно 150 до приблизительно 180°C или от приблизительно 110 до приблизительно 130°C. В определенных вариантах осуществления стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены при температуре, составляющей приблизительно 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149 или 150°C. В некоторых вариантах осуществления стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены при температуре, составляющей приблизительно 140°C и менее.

В некоторых вариантах осуществления стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены при температуре, которая позволяет избежать разложения биополимера и/или модифицированного биополимера. В некоторых вариантах осуществления увеличение температуры стадий проведения реакции и/или сшивания может обеспечить получение увеличенного количества модифицирования заряда на биополимере в случае сохранения температуры на уровне, меньшем, чем температура разложения биополимера. В некоторых вариантах осуществления стадия проведения реакции может быть осуществлена и/или реализована при температуре от приблизительно 100 до приблизительно 175°C, таком как, например, от приблизительно 120 до приблизительно 140°C или приблизительно от 100 до 150°C. В некоторых вариантах осуществления стадии сшивания могут быть осуществлены и/или реализованы при температуре составляющей приблизительно 120°C и более, такой как, например, от приблизительно 120 до приблизительно 175°C или от приблизительно 120 до приблизительно 140°C.

Для получения конкретного модифицированного биополимера, такого как, например, суперабсорбент, ионообменная смола и т.п., и/или конкретного свойства модифицированного биополимера, такого как, например, степень модифицирования заряда, сшивания и т.п., могут быть модифицированы одно или несколько технологических условий для способа настоящего изобретения. Пример технологических условий для способа настоящего изобретения включает нижеследующее, но не ограничивается только этим: тип экструдера (например, одночервячный в сопоставлении с двухчервячным); диаметр червяка (D); длина червяка (L) (величина L/D может быть использована для описания конфигурации экструдера); конфигурация червяка (т.е. конкретные типы секций, индуцирующих сдвиг, в экструдере, которые могут находиться в диапазоне от элементов мягкого транспортирования до элементов создания более интенсивного сдвига, которые могут быть разработаны для улучшения однородного перемешивания в экструдере и/или ускорения похождения химической реакции); температура (общая и профиль вдоль по различным зонам экструдера); число оборотов червяка; количество отдельных зон экструдера, где как может быть изменена температура вне зависимости от других зон, так и могут быть добавлены различные ингредиенты рецептуры; и скорость подачи различных элементов рецептуры в различные зоны. В некоторых вариантах осуществления комбинация из одной или нескольких независимо регулируемых технологических переменных может оказывать воздействие на зависимые переменные в виде времени пребывания, подвода механической энергии (УМЭ) и/или сдвига. Изменения числа оборотов червяка могут вызвать изменения сдвига, нагревания и/или времени пребывания в экструдере.

В некоторых вариантах осуществления стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены в экструдере. Стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены в экструдере при времени пребывания в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 30 мин, таком как, например, в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 10 мин, от приблизительно 0,5 до приблизительно 5 мин, от приблизительно 1 до приблизительно 10 мин, от приблизительно 1 до приблизительно 5 мин или от приблизительно 1 до приблизительно 3 мин. В определенных вариантах осуществления стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены в экструдере при времени пребывания, составляющем приблизительно 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 или 30 мин. В некоторых вариантах осуществления стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены в экструдере при времени пребывания, составляющем приблизительно 5 мин. В некоторых вариантах осуществления увеличение времени пребывания для стадий проведения реакции и/или сшивания может обеспечить получение увеличенной величины модифицирования заряда на биополимере.

Стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены в экструдере, характеризующемся числом оборотов червяка от приблизительно 10 до приблизительно 500 об/мин, таком как нижеследующее, но не ограничиваемое только этим: от приблизительно 10 до приблизительно 200, от приблизительно 50 до приблизительно 200, от приблизительно 100 до приблизительно 200, приблизительно от 125 до 250, от приблизительно 100 до приблизительно 500 или от приблизительно 90 до приблизительно 130. В определенных вариантах осуществления стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены в экструдере, характеризующемся числом оборотов червяка, составляющим приблизительно 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490 или 500 об/мин. В некоторых вариантах осуществления стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены в экструдере, характеризующемся числом оборотов червяка, составляющим приблизительно 120 об/мин.

В некоторых вариантах осуществления стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены в экструдере, характеризующемся значением удельной механической энергии (УМЭ), составляющим по меньшей мере приблизительно 20 кДж/кг. В определенных вариантах осуществления стадии (стадия) проведения реакции и/или сшивания могут быть осуществлены в экструдере, характеризующемся значением УМЭ от приблизительно 20 до приблизительно 500 кДж/кг или от приблизительно 25 до приблизительно 250 кДж/кг. Значение УМЭ может быть измерено при использовании

методов, известных для специалистов в соответствующей области техники.

Стадия проведения реакции между биополимером и агентом модифицирования заряда и стадия сшивания биополимера могут протекать одновременно. В альтернативном или дополнительном вариантах в некоторых вариантах осуществления стадия проведения реакции между биополимером и агентом модифицирования заряда и стадия сшивания биополимера могут быть осуществлены последовательно. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления стадия проведения реакции между биополимером и агентом модифицирования заряда может быть осуществлена сначала для получения биополимера с модифицированным зарядом, а после этого может быть осуществлена стадия сшивания с биополимером с модифицированным зарядом.

Примеры устройств для осуществления способа настоящего изобретения включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: двухчервячные прессы с сонаправленно и противоположно вращающимися червяками, термокинетические компаундеры, высокосдвиговые смесители, лопастные смесители, статические смесители, смесительные установки, смесительные вальцы открытого типа, закрытый смеситель Бэнбери, замесочная машина, одночервячный экструдер, червячный экструдер с отсосом газов и/или двухчервячный экструдер (например, двухчервячный экструдер с параллельными или коническими червяками). В некоторых вариантах осуществления для осуществления способа настоящего изобретения используют экструдер. Примеры конфигураций червяков включают те варианты, которые проиллюстрированы на фиг. 6. Низкосдвиговая конфигурация червяка может включать малое количество или отсутствие элементов или зон, индуцирующих сдвиг, вдоль по профилю червяка, где элементы или зоны, индуцирующие сдвиг, могут включать элементы или зоны перемешивания, замешивания и/или обращения, которые увеличивают крутящий момент или нагрузку на двигатель при экструдировании для заданного массового расхода. Средне- и/или высокосдвиговая конфигурация червяка может включать увеличенное количество элементов или зон, индуцирующих сдвиг, в сопоставлении с тем, что имеет место для низкосдвиговой конфигурации червяка.

В некоторых вариантах осуществления компоненты или реагенты для одной или нескольких стадий в способе настоящего изобретения могут быть перемешаны друг с другом в сухом состоянии перед добавлением в экструдер. В альтернативном или дополнительном варианте могут быть использованы два и более питателя (например, массовые питатели непрерывного действия), которые подают перемешиваемые компоненты или реагенты в экструдер. В определенных вариантах осуществления может быть использовано множество экструдеров для запитывания расплавами компонентов смеси, таким образом, как при совместном экструдировании. В некоторых вариантах осуществления один или несколько компонентов или реагентов могут быть добавлены в экструдер в порошкообразной форме. Компонентам и/или смесевым составам могут быть приданы размеры при использовании обычных способов, таких как таблетирование, гранулирование и/или перетирание.

Способ настоящего изобретения может быть осуществлен и/или реализован в виде способа одноступенчатого прямого экструдирования или способа многоступенчатого экструдирования. В некоторых вариантах осуществления способ включает составление композиции, встроенное в технологическую линию. В некоторых вариантах осуществления способ осуществляют в экструдере, включающем по меньшей мере две зоны реакции, и по меньшей мере две зоны реакции используют для одной или нескольких стадий в способе получения модифицированного биополимера настоящего изобретения (например, сшитого биополимера с модифицированным зарядом). Например, способ настоящего изобретения может включать проведение реакции между биополимером и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда в первой зоне реакции для получения биополимера с модифицированным зарядом и сшивание биополимера с модифицированным зарядом во второй зоне реакции для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом.

В некоторых вариантах осуществления один или несколько реагентов при их добавлении в экструдер могут иметь порошкообразную форму и могут не иметь форму жидкости или пасты. В некоторых вариантах осуществления один или несколько реагентов в порошкообразной форме могут характеризоваться уровнем содержания влаги, составляющим приблизительно 20% (мас.) и менее. Некоторые варианты осуществления включают добавление биополимера и/или заряженного биополимера в экструдер в порошкообразной форме и/или добавление одного или нескольких дополнительных реагентов (например, модификатора заряда, пластификатора, сшивателя и тому подобного) в экструдер в порошкообразной форме. Один или несколько дополнительных реагентов могут быть добавлены в той же самой или другой зоне реакции, что и биополимер и/или заряженный биополимер.

В некоторых вариантах осуществления экструдер используют в качестве одной завершенной реакционной емкости, которая может делать возможным прохождение реакции вдоль по всей длине экструдера. В случае предусматривания наличия двух и более зон реакции могут быть независимо получены и/или изменены одно или несколько технологических условий (например, температура, сдвиг и тому подобное) в одной или нескольких зонах реакции. Некоторые варианты осуществления могут включать предусматривание наличия отличных температуры и/или элемента червяка по меньшей мере в одной зоне реакции в сопоставлении с тем, что имеет место в другой зоне реакции. Например, в некоторых вариантах осуществления в зону питания в экструдере может быть введена смесь из биополимера (напри-

мер, крахмала), пластификатора, агента модифицирования заряда и катализатора, и в экструдере смесь может образовывать гомогенную реакционную смесь. Реакция, протекающая в экструдере, может быть модифицирована (например, ускорена и/или замедлена) в результате варьирования температуры в одной или нескольких зонах реакции в экструдере. В некоторых вариантах осуществления реакция может быть ускорена в результате увеличения температуры в одной или нескольких зонах реакции в экструдере. Некоторые варианты осуществления могут включать приложение сдвига в одной или нескольких зонах реакции, таких как, например, зона 3 и/или зона 5 экструдера, в результате наличия элементов интенсивного перемешивания на червяке для облегчения перемешивания и/или прохождения реакции, индуцированной сдвигом. В некоторых вариантах осуществления могут варьироваться или подстраиваться длина различных зон реакции и/или длина самого экструдера (например, в результате перемещения зоны нагнетания ближе к концу экструдера), такие вариации или подстраивания могут модифицировать степень прохождения реакции. Длину экструдера в общем случае определяют по соотношению между длиной и диаметром или L/D.

В некоторых вариантах осуществления экструдер может быть использован в качестве последовательного реактора. Например, в некоторых вариантах осуществления в зону питания экструдера может быть введена смесь из биополимера (например, крахмала), пластификатора и агента модифицирования заряда. Смесь может быть нагрета по мере ее транспортирования через одну или несколько зон реакции (например, одну или несколько зон начальной реакции, такие как, например, зоны 1 и 2) при использовании элементов транспортирования на червяке, и в реакцию с биополимером может вступать агент модифицирования заряда с образованием биополимера с модифицированным зарядом. После этого в одну или несколько зон реакции (например, зону 3) может быть добавлен сшивающий агент либо в твердой, либо в жидкой форме для получения сшитого биополимера с модифицированным зарядом. В некоторых вариантах осуществления после зоны (зон) реакции, в которой добавляли агент модифицирования заряда, на червяке в одной или нескольких зонах реакции (например, в зоне 4 и/или 5) может быть расположен элемент червяка интенсивного перемешивания для перемешивания сшивающей добавки с биополимером с модифицированным зарядом. Прохождение реакции сшивания может быть облегчено при использовании различных температур и/или различных элементов червяка в одной или нескольких зонах реакции (например, зоне 4 и/или 5). В некоторых вариантах осуществления в экструдер (например, в зоне реакции поблизости от конца экструдера, таким образом, как, например, в зоне 6) можно нагнетать пенообразователь (например, воду), что может вызывать расширение сшитого биополимера с модифицированным зарядом по мере его выхода из экструзионной головки. Некоторые варианты осуществления включают нахождение биополимера, введенного в зону питания экструдера, в порошкообразной форме.

В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может включать вспенивание модифицированного биополимера настоящего изобретения (например, сшитого

биополимера с модифицированным зарядом). Вспенивание может быть проведено для индуцирования формирования пористости и/или размера свободных пространств модифицированного биополимера, таким образом, как в результате раскрытия и/или увеличения пористости ячеек. Вспенивание может способствовать увеличению изолирования, связывания, абсорбирования, хелатирования, поглощения и так далее текучей среды, заряженных частиц и/или металла. В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер может иметь открытые соединенные поры, которые могут облегчать массоперенос в модифицированном биополимере и доступ ионов в текучей среде к центрам связывания ионов модифицированного биополимера. Вспенивание модифицированного биополимера может модифицировать (например, увеличивать или уменьшать) вязкоупругие свойства модифицированного биополимера. В некоторых вариантах осуществления величина или степень модифицирования могут варьироваться в зависимости от количества текучей среды (например, воды, диоксида углерода, азота и тому подобного), абсорбированной в модифицированном биополимере во время вспенивания.

Пенообразователь может представлять собой химический агент или физический агент. Примеры пенообразователей включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: сверхкритический азот (N_2), карбонат кальция ($CaCO_3$), вода (например, водяной пар) и/или сверхкритический диоксид углерода (CO_2).

В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может включать обработку модифицированного биополимера настоящего изобретения (например, последующую обработку), такую как, например, тепловая обработка биополимера с модифицированным зарядом и/или сшитого биополимера с модифицированным зарядом после экструдирования. Последующая обработка настоящего изобретения может увеличивать степень сшивания, присутствующего в модифицированном биополимере настоящего изобретения и/или может увеличивать и/или улучшать плотность заряда и/или модифицирование заряда модифицированного биополимера. В некоторых вариантах осуществления последующая обработка настоящего изобретения может уменьшать растворимую гель-фракцию в модифицированном биополимере. Модифицированный биополимер в твердой форме может быть подвергнут последующей обработке. В некоторых вариантах осуществления последующая обработка настоящего изобретения может тонко настраивать и/или модифицировать свойства модифицированного биополимера настоящего изобретения.

Последующая обработка может включать нагревание модифицированного биополимера. В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может включать нагревание модифицированного биополимера при температуре от приблизительно 80 до приблизительно 180°C, такой как, например, от приблизительно 100 до приблизительно 150°C или от приблизительно 120 до приблизительно 140°C, в течение периода времени от приблизительно 0,5 мин до приблизительно 24 ч, таком как, например, от приблизительно 5 до приблизительно 180 мин или от приблизительно 30 до приблизительно 90 мин. В некоторых вариантах осуществления последующая обработка может включать нагревание модифицированного биополимера при температуре от приблизительно 110 до приблизительно 130°C в течение периода времени от приблизительно 60 до приблизительно 120 мин. В некоторых вариантах осуществления последующая обработка может включать нагревание модифицированного биополимера при температуре от приблизительно 130 до приблизительно 150°C в течение периода времени от приблизительно 10 до приблизительно 50 мин.

В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может включать удаление из модифицированного биополимера настоящего изобретения непрореагировавших реагентов, растворимых и/или низкомолекулярных веществ и/или продуктов разложения, такое как, например, в результате прополаскивания, диализа и/или так далее для модифицированного биополимера. Некоторые варианты осуществления включают удаление непрореагировавших реагентов из модифицированного биополимера после последующей обработки. Некоторые варианты осуществления настоящего изобретения могут включать высушивание модифицированного биополимера (например, высушивание при температуре, составляющей приблизительно 40°C). В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может включать придание модифицированному биополимеру размеров при использовании обычных способов, таких как, например, таблетирование, гранулирование, размалывание и/или перетирание.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения способ настоящего изобретения может включать получение гомогенной реакционной смеси, содержащей крахмал по меньшей мере один агент модифицирования заряда, необязательно, по меньшей мере один пластификатор и необязательно катализатор, и проведение реакции между крахмалом и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда для получения крахмала с модифицированным зарядом. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере один агент модифицирования заряда может представлять собой кислоту, такую как, например, лимонная кислота, необязательный по меньшей мере один пластификатор может представлять собой воду и/или глицерин, и/или необязательный катализатор может представлять собой гипофосфит натрия. Стадия проведения реакции может включать проведение реакции между крахмалом и агентом модифицирования заряда (например, лимонной кислотой) при соотношении в диапазоне от 0,1:1 до 4:1 (агент модифицирования заряда: крахмал), таким образом, как, например, при соотношении в диапазоне от 0,5:1 до 2:1 или от 1:1 до 3:1.

Крахмал с модифицированным зарядом может быть сшит с другим биополимером, таким как, например, хитозан, для получения сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом. В некоторых вариантах осуществления хитозан является подвергнутым модифицированию заряда таким образом, как нижеследующее, но не ограничивающимся только этим: в результате протонирования. В определенных вариантах осуществления способ может включать объединение крахмала с модифицированным зарядом с хитозаном, по меньшей мере одним пластификатором и необязательно агентом модифицирования заряда и сшивание крахмала с модифицированным зарядом и хитозана. В некоторых вариантах осуществления агент модифицирования заряда может представлять собой кислоту (например, уксусную кислоту, такую как ледяная или концентрированная уксусная кислота) и может вступать в реакцию с хитозаном с образованием хитозана с модифицированным зарядом, который может быть сшит с крахмалом с модифицированным зарядом. В некоторых вариантах осуществления хитозан с модифицированным зарядом может быть получен в результате проведения реакции между хитозаном и уксусной кислотой в количестве от приблизительно 1 до приблизительно 40%, таком как, например, от приблизительно 2,5 до приблизительно 13% или от приблизительно 20 до приблизительно 40% при расчете на массу хитозана, где уксусную кислоту добавляют непосредственно к хитозану при отсутствии воды.

Способ получения сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом может включать подачу в экструдер крахмала в количестве от приблизительно 5 до приблизительно 50% (мас.) и хитозана в количестве от приблизительно 5 до приблизительно 50% (мас.) для получения гомогенной реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления хитозаном может быть хитозан с модифицированным зарядом. Гомогенная реакционная смесь может, кроме того, содержать агент модифицирования заряда (например, лимонную кислоту) в количестве от приблизительно 5 до приблизительно 40% (мас.), катализатор в количестве от приблизительно 0,1 до приблизительно 5% (мас.) и пластификатор в количестве от приблизительно 20 до приблизительно 40% (мас.).

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления способ настоящего изобретения может включать

объединение крахмала, хитозана, по меньшей мере одного агента модифицирования заряда, катализатора и пластификатора для получения гомогенной реакционной смеси;

модифицирование заряда крахмала и хитозана для получения крахмала с модифицированным зарядом и хитозана с модифицированным зарядом;

сшивание крахмала с модифицированным зарядом и хитозана с модифицированным зарядом для получения сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом.

В некоторых вариантах осуществления стадия объединения может быть осуществлена в результате введения, добавления, подачи, нагнетания и/или так далее всех компонентов в экструдер по существу в одно и то же время. Это может сделать возможным одновременное прохождение реакций модифицирования заряда и сшивания.

В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может включать

объединение крахмала, первого агента модифицирования заряда и катализатора для получения гомогенной реакционной смеси, содержащей крахмал с модифицированным зарядом;

добавление хитозана, пластификатора и необязательно второго агента модифицирования заряда в гомогенную композицию, содержащую крахмал с модифицированным зарядом; и

сшивание крахмала с модифицированным зарядом и хитозана для получения сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом.

Хитозан в некоторых вариантах осуществления может быть подвергнут модифицированию заряда и/или добавлен в экструдер в присутствии агента модифицирования заряда, такого как, например, ледяная уксусная кислота. В некоторых вариантах осуществления в способе могут использовать множество выпускных отверстий экструдера. Например, крахмал, первый агент модифицирования заряда и катализатор могут быть добавлены в первых выпускном отверстии и/или зоне реакции в экструдере, а хитозан, пластификатор и необязательно второй агент модифицирования заряда могут быть добавлены во вторых выпускном отверстии и/или зоне реакции в экструдере. Это может сделать возможным одновременное и/или последовательное прохождение реакций модифицирования заряда и сшивания.

В определенных вариантах осуществления способ настоящего изобретения может включать

объединение крахмала, первого агента модифицирования заряда и катализатора для получения крахмала с модифицированным зарядом;

получение гомогенной реакционной смеси, содержащей крахмал с модифицированным зарядом, хитозан, пластификатор и необязательно второй агент модифицирования заряда; и

сшивание крахмала с модифицированным зарядом и хитозана для получения сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом.

Это может сделать возможным одновременное прохождение реакций модифицирования заряда и сшивания. Хитозан в некоторых вариантах осуществления может быть подвергнут модифицированию заряда и/или добавлен в экструдер в присутствии агента модифицирования заряда, такого как, например, ледяная уксусная кислота.

В некоторых вариантах осуществления крахмал с модифицированным зарядом получают и/или образуют в результате получения гомогенной реакционной смеси в экструдере. Крахмал с модифицированным зарядом может быть экструдирован, а экструдат необязательно может быть перетерт в порошок и/или таблетирован. После этого экструдат может быть объединен с хитозаном, пластификатором и необязательно вторым агентом модифицирования заряда для получения гомогенной реакционной смеси.

Способ настоящего изобретения может обеспечить получение формованного модифицированного биополимера (например, сшитого биополимера с модифицированным зарядом). В некоторых вариантах осуществления способ может включать перетирание, размалывание, таблетирование, вытягивание, пресование, профилирование и/или так далее для получения формованного модифицированного биополимера настоящего изобретения. Формованный продукт может иметь любые профиль и/или размер. В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения предлагает множество формованных продуктов, по существу, с однородными размером и/или профилем (например, при варьировании по размеру и/или профилю менее чем на приблизительно 20%). В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения предлагает широкий ассортимент размеров и/или профилей частиц. В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может обеспечить получение модифицированного биополимера (например, сшитого биополимера с модифицированным зарядом), который имеет форму бисерины, столбика, листа, порошка, частицы (например, наночастиц, микрочастиц и тому подобного), ленты, волокна, пленки, таблетки и/или т.п. В некоторых вариантах осуществления способ настоящего изобретения может обеспечить получение модифицированного биополимера в форме частицы, имеющей диаметр от приблизительно 1 до 2000 мкм, таким образом, как нижеследующее, но не ограничиваемым только этим: от приблизительно 10 до приблизительно 1000 мкм, от приблизительно 100 до приблизительно 1000 мкм или от приблизительно 300 до приблизительно 800 мкм. В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом), характеризующийся размером частиц от приблизительно 300 до приблизительно 800 мкм и менее чем приблизительно 500 мкм, может оказаться подходящим для использования в качестве абсорбента. В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом), характеризующийся размером частиц от приблизительно 10 до приблизительно 150 мкм и менее чем приблизи-

тельно 100 мкм, может оказаться подходящим для использования в качестве ионообменного материала.

В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может быть использован в качестве и/или для получения товара широкого потребления, такого как нижеследующее, но не ограничивающееся только этим: подгузник, предмет личной гигиены и/или раневая повязка. В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может быть использован в качестве и/или для получения ионообменной смолы и/или абсорбента. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения может представлять собой ионообменную смолу, смолу, удаляющую ионы, смолу, хелатирующую и/или адсорбирующую металлы, и/или абсорбент, включающий высокотехнологичные абсорбенты, такие как, например, суперабсорбенты. В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения (например, сшитый биополимер с модифицированным зарядом) может удалять загрязнители из текучей среды и/или абсорбировать текучую среду.

Дополнительные примеры сфер деятельности и/или вариантов использования для модифицированного биополимера настоящего изобретения включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим:

- обработка воды, такая как, например, одноразовый ионообмен для деионизации воды (например, для лабораторий и/или электронного оборудования), опреснение питьевой воды, абсорбенты загрязнителей и тяжелых металлов в питьевой воде и альтернативы активированному углю для дехлорирования;

- гигиенические области применения полимерных суперабсорбентов (ПСА), такие как, например, абсорбенты для детских подгузников, абсорбенты при недержании у взрослых, абсорбенты для женских средств личной гигиены;

- негигиенические области применения полимеров ПСА, такие как, например, покрытия подводных кабелей, повторно используемые пакеты с гелем/льдом, отверждение жидких отходов, впитывающие подстилки для домашних животных, впитывающие салфетки для мяса, добавки к бетону, удаление воды из нефти и/или углеводородов, разделение жидкой/твердой фаз, восстановление бассейновых отстойников, отверждение краски, улучшение почв для сельского хозяйства и плодоводства, впитывающие прокладки для морга, абсорбенты для цельной крови или смешанной крови, отверждение и борьба с разливом медицинских отходов, системы доставки лекарственных препаратов и раневые повязки;

- энергетика, таким образом, как, например, обработка или повторное использование воды обратного притока при гидравлическом разрыве пласта, альтернативный гуаровой камеди загуститель при гидравлическом разрыве пласта, добавка для понижения трения при гидравлическом разрыве пласта, добавка для борьбы с поглощением бурового раствора, обработка воды на нефтеперерабатывающем предприятии, умягчение воды, охлажденной в градирне, деионизация котловой питательной воды, очистка от угольной золы и очистка в дымоходе и удаление ядерных изотопов;

- горные работы, такие как, например, обработка воды при разработке металлических руд, удаление металлов из растворов для горных работ и обработка воды для добычи угля;

- экология, таким образом, как, например, восстановление перекачанной и обработанной воды, восстановление реакционно-способного барьера "по месту" и абсорбирование и обезвреживание отстоя;

- упаковывание, таким образом, как, например, упаковочные пленки на биооснове и упаковочная конструкция на биооснове;

- бумага, таким образом, как, например, добавки для повышения прочности в целлюлозно-бумажной промышленности и/или покрытия для бумаги;

- текстиль, таким образом, как, например, клеящие вещества для текстилей, альтернатива на основе сложного эфира крахмала для изготовления текстиля и сгущающие вещества текстильных нетканых материалов; и/или

- строительство, таким образом, как, например, высокопрочный клей для строительных работ в стеновой плите.

В некоторых вариантах осуществления модифицированный биополимер настоящего изобретения может оказаться подходящим для использования в бумажной промышленности, косметике, тканевой инженерии, гидрогелях, областях применения при доставке лекарственных препаратов, областях применения в фотоэлектронике и/или в качестве флокулянта и/или коагулянта.

Настоящее изобретение более подробно разъясняется в следующих далее неограничивающих примерах.

Примеры

Пример 1.1. Экструдированный биополимер с модифицированным зарядом (пример лимонной кислоты, привитой на крахмал в масштабе ~2 мм).

Для получения крахмала с модифицированным зарядом использовали двухчервячный экструдер с коническими червяками, изготовленный в компании DSM, двухчервячный экструдер с параллельными червяками, изготовленный в компании Leistritz, и двухчервячный экструдер с параллельными червяками, изготовленный в компании Wegner. Свойства экструдера представлены в табл. 1. Различные экструдеры, перечисленные в данном случае, делают возможной демонстрацию масштабируемости при переходе от лабораторного масштаба до масштаба, связанного с производством. Кроме того, множество экструдеров делает возможной перестановку технологических параметров в пределах определенного диапазона конфигураций и размера экструдеров.

В дополнение к этому двухчервячные экструдеры с параллельными червяками, изготовленные в компаниях Leistritz и Wegner, обеспечивают функционирование множества зон реакций, что позволяет добиться достижения повышенных возможностей, включающих профили температуры, червяка и нагнетания. Примеры профилей температуры и нагнетания могут быть найдены в приведенных ниже примерах 1.2, 5.1 и 7.

Таблица 1
Свойства экструдера для определенного диапазона конфигураций и размеров экструдера

| Производитель экструдера | DSM | Thermo Fisher | Leistritz | Wegner |
|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Модель экструдера | Xplore | Process 11 | Неприменимо | TX-52 |
| Время пребывания | 0,25-10 мин | 0,25-5 мин | ~ 3 мин | ~ 3 мин |
| Размер червяка (диаметр червяка) | 3 см | 11 мм | 18 мм | 52 мм |
| L/D | 5 | 40 | 40 | 27 |
| Размер экструзионной головки | 1-2 мм | 0,5-11 мм | 1 мм и 4,5 мм | 2-4 мм |
| Вращение | Сонаправленно вращающиеся червяки | Сонаправленно вращающиеся червяки | Сонаправленно вращающиеся червяки | Сонаправленно вращающиеся червяки |
| Производительность | 0,05-0,2 кг/час | 0,1-5 кг/час | 0,5-8 кг/час | 3-30 кг/час |
| Тип нагревания | Электрический | Электрический | Электрический | Электрический |
| Количество зон нагревания | 1 | 8 | 8 | 1 |
| Тип экструзионной головки | Одиночное отверстие/ круглое | Одиночное отверстие/ круглое | Одиночные отверстия | 1 или 2 отверстия |
| Зоны добавок | Одна | 8 | 3 отверстия питания | 2 отверстия питания, 1 дополнительно для пенообразователя |
| Тип охлаждения | Вода | Вода | Воздух | Вода |

При получении крахмала с модифицированным зарядом варьировали следующие далее параметры: температура, число оборотов червяка и количество лимонной кислоты, использующееся в каждом экструдере. Табл. 2 представляет диапазоны для температуры, числа оборотов червяка и количества лимонной кислоты, подвергнутые испытанию при использовании каждого экструдера.

Таблица 2

Диапазоны параметров для крахмала с модифицированным зарядом
по каждому экструдеру

| Параметр | Диапазон (DSM) | Диапазон (Leistritz) | Диапазон (Wegner) |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------|
| Диапазоны температуры (°C) | 90-150 | 100-120 | 100-125 |
| Диапазоны числа оборотов (об./мин) | 60-200 | 120-200 | 120-200 |
| Диапазоны количества лимонной кислоты (% по отношению к крахмалу) | 50-100 | 50-100 | 50-100 |

Объединяли и перемешивали вручную в порошкообразной форме крахмал (Native Corn Starch, Item 18321, Batory Foods, Des Plaines, IL), лимонную кислоту (Item 756707, Univar, Downers Grove, IL) в качестве модификатора заряда и пластификатор и гипофосфат натрия (ГФН) (Item S1320, Spectrum Chemical, New Brunswick, NJ) в качестве катализатора. Порошкообразные смеси загружали в изготовленные по специальному заказу нагнетатели порошка и вводили в отверстие питания экструдера. К смеси добавляли различные количества лимонной кислоты в соответствии с представлением изобретения в табл. 2. Получающуюся в результате смесь добавляли в экструдер в виде порошка в различных условиях экструдирования в соответствии с представлением изобретения в табл. 2. Порошкообразную смесь перемешивали в расплаве в экструдере для получения гомогенной реакции в смеси, при которой лимонную кислоту прививали на крахмал для получения крахмала с модифицированным зарядом, обозначаемого термином "цитрат крахмала". В некоторых прогонах данный крахмал с модифицированным зарядом использовали в качестве полимерного предшественника для последующего сшивания с другим биополимером в соответствии с описанием изобретения в примере 5. Избранные образцы после экструдирования подвергали тепловой последующей обработке при использовании вакуумной печи при 120°C в течение 90 мин.

Таблица 3 представляет конкретные параметры, подвергнутые испытанию в отношении экструдера от компании DSM, при описании откликов в табл. 4 и ниже в настоящем документе. Каждый образец титровали для определения его плотности заряда и анализировали при использовании метода ИКПФ (при длинах волн в области 1720 см⁻¹) для определения относительного уровня содержания карбоксила в каждом образце, применяя описанные ниже методы. В дополнение к этому в качестве качественных датчиков эксплуатационных характеристик материала измеряли параметры, такие как поглощение деионизированной воды и % экстрагируемых веществ.

Таблица 3

Технологические параметры для получения крахмала с модифицированным зарядом при использовании экструдера от компании DSM

| № образца | Образец 1.1A | Образец 1.1B | Образец 1.1C | Образец 1.1D | Образец 1.1E |
|---------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Температура (°C) | 140 | 140 | 100 | 140 | 125 |
| Число оборотов | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| Последующая | Да | Нет | Да | Да | Да |
| обработка | | | | | |
| Лимонная кислота (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 150 | 150 | 50 | 50 | 75 |
| ГФН (% (масс.) по отношению к лимонной кислоте) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИКПФ) представляет собой средство измерения оптического поглощения/пропускания образцов при длинах волн в ИК-спектре. Интенсивность поглощенного излучения в ИК-диапазоне при заданной длине волны может быть скоррелирована с конкретными ковалентными связями. В случае приведения данных к пику первичного спирта (~ 1000 см⁻¹)

относительные интенсивности пиков могут быть использованы для оценки количества характеристических групп на полимере, где уменьшение пропускания или, наоборот, увеличение оптического поглощения свидетельствует об увеличенной степени прививки реагента. Интересующие связи для биополимеров, модифицированных при использовании лимонной кислоты, таких как, например, цитрат крахмала, включают карбоксильную ($R-CO_2H$) связь в области $\sim 1713\text{ см}^{-1}$, где уменьшение пропускания или, наоборот, увеличение оптической плотности свидетельствуют об увеличенной степени плотности заряда.

Обратное титрование представляет собой средство измерения плотности заряда для образцов анионных биополимеров с модифицированным зарядом. Результаты данной методики измерения сопоставимы с данными метода ИКПФ. В соответствии с описанием в настоящем документе в примере 1.1 совместно с примерами 1.2, 1.3, 2.1, 3.1, 3.2 и 3.3 0,2-0,3 г образца подвергали воздействию 50 мл раствора NaOH при 0,05 моль/л в течение 1 ч. К раствору добавляли и перемешивали одну каплю фенолфталеина (Item 3241N80, Thomas Scientific, Swedesboro, New Jersey) для исполнения функции визуального индикатора при приближении к нейтральности раствора. Для отслеживания кислотной/щелочной природы раствора во время перемешивания и титрования использовали детектор значения pH. После этого раствор титровали при использовании HCl при 0,05 моль/л, что добавляли при $\sim 0,05$ мл/с. Объем HCl, требуемый для достижения нейтральности по значению pH, регистрировали и принимали эквивалентным количеству молей, требуемых для нейтрализации избытка NaOH в растворе. После этого разницу между зарегистрированным значением молей и начальным значением молей приводили к массе исходного образца для получения единицы плотности заряда моль/г или мэкв./г.

Поглощение деионизированной воды представляет собой способ измерения степени набухания образца (т.е. его абсорбционной способности при расчете на массу в заданных условиях). Поглощение деионизированной воды измеряли в результате вставления $\sim 0,25$ г образца/см в диализную трубку при 12-14 кД диаметром в 33 мм (Item 684219, Carolina Biological, Burlington, North Carolina). Концы трубки запечатывали и маркировали, после этого подвергали воздействию 20 мл деионизированной воды при расчете на один грамм образца в течение 72 ч. Деионизированную воду заменяли каждые 2-3 ч в течение периода времени в 72 ч. После этого образцы удаляли из диализной трубки и взвешивали. Изменения массы между начальным и конечным (влажными) измерениями приводили к начальной массе, получая количество граммов деионизированной воды, абсорбированной при расчете на один грамм образца (г/г).

После этого образцы высушивали при использовании печи с принудительной циркуляцией воздуха и/или сублимационной сушилки. Потерю массы между массами высушенного образца и начального образца (до диализа) использовали для вычисления количества экстрагируемых веществ в виде % от начального образца (обратная величина для выхода). Данное количество экстрагируемых веществ отражает меру количества образца, которое элюируется при начальном контакте с водой. Данный параметр качественно измеряет массовую долю непрореагировавших фрагментов, пластификатора и/или разложившихся полимерных продуктов в заданном образце.

Таблица 4

Свойства крахмала с модифицированным зарядом

| № образца | ИКПФ (%) пропускания) | Титрование (мэкв. /г) | Поглощение деионизированной воды (г/г) | Количество экстрагируемых веществ (%) |
|-----------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| 1.1A | 36 | 5,9 | 3,4 | 89 |
| 1.1B | 96 | 1,9 | 2,8 | 87 |
| 1.1C | 59 | 2,8 | 2,7 | 37 |
| 1.1D | 48 | 4,2 | 3,1 | 30 |
| 1.1E | 49 | 3,8 | 5,4 | 49 |

Как это можно видеть исходя из табл. 3 и 4, в примере способа реакционного экструдирования, описанного в данном случае, получали крахмал с модифицированным зарядом. % пропускания согласно измерению при использовании метода ИКПФ демонстрирует значительное уменьшение ниже соответствующей характеристики крахмала (94,5%), в то время как значения для титрования демонстрируют значительное увеличение выше соответствующей характеристики крахмала (0 мэкв./г).

Температура и концентрация лимонной кислоты (агента модифицирования заряда) представляют собой параметры, для которых увеличение вводных значений демонстрирует увеличенную плотность заряда. Кроме того, также исследовали включение тепловой последующей обработки после экструдирования, и добавление последующей обработки также демонстрирует увеличивающуюся плотность заряда. Относительное подобие и относительно низкие значения параметров поглощения деионизированной воды для всех случаев свидетельствуют об отсутствии сшивания. Значения количеств экстрагируемых веществ свидетельствуют о наличии избыточного реагента и в общем случае формируют тенденцию с концентрацией модификатора заряда. Достигнутые значения пропускания в методе ИКПФ находились в диапазоне приблизительно 35-98%, в то время как достигнутые значения плотности заряда находились в диапазоне от приблизительно 1 до 6,5 мэкв./г.

Пример 1.2. Экструдированный биополимер с модифицированным зарядом (пример лимонной кислоты, привитой на крахмал в масштабе 18 мм).

Для получения цитрата крахмала с модифицированным зарядом также использовали двухчервячный экструдер с параллельными червяками, имеющий множество зон нагнетания и реакции и изготовленный в компании Leistritz. Данные эксперименты проводили для определения масштабируемости и поведения материалов при прохождении различных зон реакции. Свойства экструдера представлены в приведенной выше табл. 1. Фиг. 2 иллюстрирует 8-зонный экструдер с расположением отверстий нагнетания в данной конфигурации перед зоной 1 и в зоне 3.

Материалы исходного сырья получали по образцу, подобному тому, что и для экструдирования, соответствующего представленному выше описанию изобретения в примере 1.1. Однако образцы перемешивали в установках на 1 кг и подавали при использовании весовых дозаторов порошка, изготовленных в компании Brabender (Duisburg, Germany), для учета масштаба. В приведенных ниже исследованиях использовали множество зон нагнетания и реакции для моделирования способов полномасштабного экструдирования. Используемый профиль червяка описывается на фиг. 6 (среднесдвиговой червяк). Образцы порошков каждого из следующих далее компонентов: крахмал, лимонная кислота и соединение ГФН подавали в зону первичного нагнетания (перед зоной 1), где смеси давали возможность вступить в реакцию при 120°C. Как это можно сказать без желания связывать себя какой-либо конкретной теорией, при данной температуре лимонная кислота дегидратируется с образованием ангидрида, который быстрее вступает в реакцию со свободными гидроксильными группами. Профили температуры для каждой зоны подробно представлены в приведенной ниже табл. 5. Параметры экструдирования и композиции для цитрата крахмала варьировали в соответствии с описанием изобретения в приведенной ниже табл. 6. В некоторых прогонах экструдированные образцы в твердой форме подвергали последующей обработке в результате расположения крахмала с модифицированным зарядом в печи при 120°C на 90 мин. Конкретные примеры технологических параметров и получающихся в результате откликов продемонстрированы, соответственно, в приведенных ниже табл. 7 и 8.

Таблица 5

Параметры температуры и нагнетания для крахмала с модифицированным зарядом при использовании двухчервячного экструдера с параллельными червяками

| Зона | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Температура (°C) | | 100 | 105 | 115 | 120 | 120 | 120 | 120 | 115 |
| Нагнетание | Крахмал+реагенты | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо |

Таблица 6

Диапазоны параметров для крахмала с модифицированным зарядом при использовании двухчервячного экструдера с параллельными червяками при 18 мм

| | |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Диапазоны температуры (°C) | 100-120 (смотрите таблицу 5) |
| Диапазоны числа оборотов (об./мин) | 120-200 |
| Диапазоны количества лимонной кислоты (% по отношению к крахмалу) | 50-100 |

Таблица 7

Технологические параметры для получения крахмала с модифицированным зарядом при использовании двухчервячного экструдера с параллельными червяками при 18 мм

| № образца | Образец 1.2А | Образец 1.2В | Образец 1.2С | Образец 1.2D |
|------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Температура (°С) | 100-120 (множество зон) | 100-120 (множество зон) | 100-120 (множество зон) | 100-120 (множество зон) |
| Число оборотов | 100 | 160 | 100 | 170 |
| Последующая обработка | Да | Да | Да | Да |
| Лимонная кислота (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 100 | 50 | 75 | 75 |
| ГФН (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 20 | 20 | 20 | 20 |

Таблица 8

Свойства крахмала с модифицированным зарядом

| № образца | ИКПФ (% пропускания) | Титрование (мэкв./г) | Поглощение деионизированной воды (г/г) | Количество экстрагируемых веществ (%) |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| 1.2А | 35 | 6,55 | 1,7 | 32 |
| 1.2В | 53 | 2,10 | 1,1 | 10,5 |
| 1.2С | 54 | 2,0 | 1,8 | 45 |
| 1.2D | 43 | 5,8 | 1,3 | 10 |

Как это можно видеть исходя из табл. 7 и 8, данная работа продемонстрировала возможность получения крахмала с модифицированным зарядом при использовании способа реакционного экструдирования. % пропускания согласно измерению при использовании метода ИКПФ демонстрирует значительное уменьшение ниже соответствующей характеристики крахмала (94,5%), в то время как значения для титрования демонстрируют значительное увеличение выше соответствующей характеристики крахмала (0 мэкв./г). Кроме того, необходимо отметить то, что значения для методов титрования и ИКПФ находятся в положительной корреляции. Как это можно себе представить без желания связывать себя какой-либо конкретной теорией, увеличенное число оборотов в данном способе может улучшить степень модифицирования заряда в рамках отклика на увеличенный сдвиг.

Пример 1.3. Экструдированный биополимер с модифицированным зарядом (пример лимонной кислоты, привитой на крахмал в масштабе 52 мм).

Для получения крахмала с модифицированным зарядом и для дополнительной демонстрации масштабирования использовали двухчервячный экструдер с параллельными червяками, изготовленный в компании Wegner. Свойства экструдера представлены в табл. 1. Используемый профиль червяка в значительной степени согласуется с чисто транспортирующим червяком в соответствии с описанием изобретения на фиг. 6 (низкосдвиговой червяк).

Материалы исходного сырья для крахмала с модифицированным зарядом получали по образцу, подобному тому, что и для описанных выше способов экструдирования. Однако образцы перемешивали и нагнетали в установках на ~2 кг для учета большего масштаба и непрерывной природы функционирования данного экструдера. Параметры экструдирования и композиции для цитрата крахмала варьировали в соответствии с описанием изобретения в табл. 9. Конкретные примеры технологических параметров и получающихся в результате откликов продемонстрированы соответственно в табл. 10 и 11. В некоторых прогонах экструдированные образцы в твердой форме подвергали последующей обработке в результате расположения крахмала с модифицированным зарядом в печи при 120°C на 90 мин.

Таблица 9

Диапазоны параметров для крахмала с модифицированным зарядом при использовании двухчервячного экструдера с параллельными червяками при 52 мм

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|---------|
| Диапазоны температуры (°C) | 100–125 |
| Диапазоны числа оборотов (об./мин) | 120–200 |
| Диапазоны количества лимонной кислоты (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 50–100 |

Таблица 10

Технологические параметры для получения крахмала с модифицированным зарядом при использовании двухчервячного экструдера с параллельными червяками при 52 мм

| № образца | Образец 1.3А | Образец 1.3В |
|------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| Температура (°C) | 110 | 120 |
| Число оборотов | 120 | 100 |
| Последующая обработка | Да | Да |
| Лимонная кислота (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 66 | 66 |
| ГФН (% (масс.) по отношению к лимонной кислоте) | 20 | 20 |

Таблица 11

Свойства крахмала с модифицированным зарядом

| № образца | ИКПФ (% пропускания) | Титрование (мэкв./г) | Поглощение деионизированной воды (г/г) | Количество экстрагируемых веществ (%) |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| 1.3А | 65 | 2,9 | Неприменимо | 64 |
| 1.3В | 69 | 2,4 | Неприменимо | 68 |

Данная работа продемонстрировала возможность получения крахмала с модифицированным зарядом при использовании способа реакционного экструдирования. % пропускания согласно измерению при использовании метода ИКПФ демонстрирует значительное уменьшение ниже соответствующей характеристики крахмала (94,5%), в то время как значения для титрования демонстрируют значительное увеличение выше соответствующей характеристики крахмала (0 мэкв./г). Примеры 1.1Е, 1.2С и 1.3 используются для сопоставления образцов при подобных технологических условиях. Исходя из подобных откликов, необходимо прийти к заключению, что параметры, перечисленные в данных примерах, могут быть переместительными по значительному диапазону размеров экструдера (что представляет переход от лабораторного настольного испытательного стенда к обычно используемым промышленным размерам).

Пример 2.1. Экструдированный биополимер с модифицированным зарядом (примеры дополнительных анионных модификаторов заряда, привитых на крахмал).

В дополнение к лимонной кислоте в приведенном ниже примере продемонстрированы дополнительные анионные модификаторы заряда. Крахмал подвергали модифицированию заряда при использовании малеинового ангидрида (Item 63200-500G-F, Sigma-Aldrich, MO, St. Louis), катализатора (NaOH, Reagent ACS, Item 630, GFS Chemicals, Powell, OH) и пластификатора для получения анионного крахмала. В табл. 12 представлены диапазоны для температуры, числа оборотов червяка и количества реагента, подвергнутые испытанию при использовании способа 11 - двухчервячного экструдера с параллельными червяками при 11 мм в соответствии с описанием изобретения в приведенном выше примере 1.1. Используемый профиль червяка описывается на фиг. 6 (среднесдвиговой червяк). Конкретные примеры технологических параметров и получающихся в результате откликов продемонстрированы соответственно в табл. 13 и 14. В некоторых прогонах экструдированные образцы в твердой форме подвергали последующей обработке в результате расположения крахмала с модифицированным зарядом в печи при 120°C на 90 мин.

В дополнение к плотности заряда (измеренной в результате титрования) также исследовали и растворимость каждого образца. В данном случае используют очищенные образцы (соответствующие описанию изобретения для приведенного выше способа диализа). 0,25 г образца перемешивают в химическом стакане с 25 мл деионизированной воды при 60°C. Химический стакан со смесью устанавливают на нагревательной плитке и выдерживают при 60°C в течение 15 мин. После этого смесь центрифугируют при 250д (при 1800 об/мин и радиусе 7 см) в течение 20 мин для отделения твердой фракции от жидкой фракции, в том числе растворенных твердых веществ. После этого используют пипетку для декантирования и отбрасывания жидкого слоя. Для сбора оставшегося твердого вещества ис-

пользуют алюминиевые взвешиваемые кюветы, хранившиеся в эксикаторе и имеющие предварительно определенные массы. После этого взвешиваемые кюветы и твердые вещества высушивают в печи с принудительной циркуляцией воздуха в течение 48 ч при 40°C. Взвешиваемые кюветы и образцы удаляют из печи с принудительной циркуляцией воздуха и немедленно взвешивают. Массы образцов в виде доли от начальных масс регистрируют в качестве % растворимости.

Таблица 12

Диапазоны параметров для анионного модифицированного крахмала при использовании двухчервячного экструдера с параллельными червяками при 11 мм

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Диапазоны температуры (°C) | 85–140 |
| Диапазоны числа оборотов (об./мин) | 10–500 |
| Диапазоны количества малеинового ангидрида (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 5–120 |
| Диапазоны количества катализатора (NaOH) (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 2–60 |
| Диапазоны количества пластификатора (% (масс.) по отношению к крахмалу) | Вода, глицерин и смеси вода/глицерин при 40% |

Таблица 13

Технологические параметры для получения анионного модифицированного крахмала при использовании двухчервячного экструдера с параллельными червяками при 11 мм

| | Образец 2.1А | Образец 2.1В |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| Температура (°C) | 110 | 110 |
| Число оборотов (об./мин) | 50 | 50 |
| Последующая обработка | Нет | Нет |
| Диапазоны количества малеинового ангидрида (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 30 | 60 |
| Диапазоны количества катализатора (NaOH) (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 12 | 24 |
| Пластификатор (% (масс.) по отношению к крахмалу) | Вода (40%) | Вода (40%) |

Таблица 14

Свойства анионного модифицированного крахмала

| № образца | ИКПФ (% пропускания) | Титрование (мэкв./г) | Растворимость (%) |
|-----------|----------------------|----------------------|-------------------|
| 2.1А | 83 | 3,26 | 76 |
| 2.1В | 73 | 5,11 | 84 |

Как свидетельствуют данные, при использовании способа реакционного экструдирования получали крахмал с модифицированным зарядом. % пропускания согласно измерению при использовании метода ИКПФ демонстрирует значительное уменьшение ниже соответствующей характеристики крахмала (94,5%), в то время как значения для титрования и растворимости демонстрируют значительное увеличение выше соответствующей характеристики крахмала (0 мэкв./г и 7% соответственно). Диапазоны плотности заряда варьировали в диапазоне 1,3–6,3 мэкв./г, а растворимость варьировали в диапазоне 27–86%. Уровень модифицирования заряда крахмала увеличивался при увеличении концентрации реагента. Данные дополнительно подтверждаются увеличением растворимости при увеличении плотности заряда.

Пример 2.2. Экструдированный биополимер с модифицированным зарядом (примеры катионных модификаторов заряда, привитых на крахмал).

В дополнение к анионным зарядам крахмал подвергали модифицированию заряда для получения катионного крахмала. Катионный крахмал с модифицированным зарядом получали в результате варьирования следующих далее параметров: температура, число оборотов червяка, количество реагента модифицирования заряда (хлорид глицидилтриметиламмония [Sigma Aldrich Item 50053-1L]), катализатор (гидроксида натрия) и уровень содержания пластификатора. В табл. 15 представлены диапазоны для исследованных параметров в экструдере на 11 мм от компании Leistritz.

Таблица 15

Диапазоны параметров для анионного модифицированного крахмала при использовании двухчервячного экструдера с параллельными червяками при 11 мм

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Диапазоны температуры (°C) | 85-140 |
| Диапазоны числа оборотов (об./мин) | 10-500 |
| Диапазоны количества хлорида глицидилтриметиламмония (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 5-150 |
| Диапазоны количества катализатора (NaOH) (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 2-60 |
| Диапазоны количества пластификатора (% (масс.) по отношению к крахмалу) | Вода, глицерин и смеси вода/глицерин при 40% |

Порошкообразный крахмал перемешивали с катализатором (NaOH) в порошкообразной форме. После этого к смеси, содержащей крахмал и катализатор, добавляли пластификатор и проводили хорошее перемешивание вручную. Затем смесь вводили в экструдер.

В табл. 16 предлагаются конкретные подвергнутые испытанию параметры совместно с откликами, описанными в табл. 17. Обратите внимание на то, что установки по температуре задавали обеспечивающими воздействие однородной температуры для всех зон нагревания. Несмотря на использование профилей температуры в других экспериментах подробно они в данном случае не разъясняются. Используемый профиль червяка описывается на фиг. 6 (среднесдвиговой червяк). Каждый образец подвергали испытаниям для определения его плотности заряда (степени замещения) в результате проведения элементного анализа (измерение количества азота).

Элементный анализ может быть использован для измерения плотности заряда у образцов катионных биополимеров с модифицированным зарядом, в то время как титрование может быть использовано для измерения плотности заряда у образцов анионных биополимеров с модифицированным зарядом. Элементный анализ проводили при использовании прибора Perkin Elmer 2400 CHNS Analyzer: прибор Perkin Elmer 2400 использовали для определения совокупных уровней содержания элементных углерода, азота, водорода или серы в результате полного сжигания. Степень замещения (DS) определяли по азоту и рассчитывали в соответствии с приведенным ниже уравнением (1):

$$DS = 162,15 \times \%N / 1401 - 151,64 \times \%N, \quad (1)$$

где DS представляет собой степень замещения, а %N представляет собой измеренный уровень содержания азота. Кроме того, %N составляет приблизительно 0%, но ненулевое число (например, 0,002). Его вычитают из всех результатов измерений для точности.

Таблица 16

Технологические и рецептурные параметры для получения катионного крахмала с модифицированным зарядом

| № образца | Образец 2.2A | Образец 2.2B | Образец 2.2C | Образец 2.2D |
|--------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Температура (°C) | 90 | 120 | 90 | 90 |
| Пластификатор (% (масс.) по отношению к крахмалу) | Вода (40%) | Вода (40%) | Вода (40%) | Вода (40%) |
| Число оборотов | 100 | 120 | 50 | 50 |
| Последующая обработка | Нет | Нет | Нет | Да |
| Хлорид глицидилтриметиламмония (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 4 | 85 | 30 | 30 |
| NaOH (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 1,2 | 24 | 12 | 12 |

Таблица 17

Свойства катионного крахмала с модифицированным зарядом

| № образца | Степень замещения | Растворимость (%) |
|-----------|-------------------|-------------------|
| 2.2A | 0,035 | 28 |
| 2.2B | 0,12 | 68 |
| 2.2C | 0,19 | 76 |
| 2.2D | 0,21 | 13 |

* Степень замещения согласно измерению при использовании уровня содержания азота.

Еще раз, в данном способе реакционного экструдирования получали крахмал с модифицированным зарядом. Значения для степени замещения и растворимости были значительно большими, чем соответствующие характеристики крахмала (0 DS и 0,4% растворимости соответственно) и демонстрируют модифицирование заряда катионного крахмала в результате реакционного экструдирования. Получали определенный диапазон значений DS. Значения DS, достигнутые в данном случае, являются значительно большими в сопоставлении с приведенными прежде значениями DS для катионного крахмала, полученного в результате реакционного экструдирования.

В примере 2.2D включение последующей обработки демонстрирует увеличенную степень замещения при одновременном уменьшении растворимости, что свидетельствует о присутствии сшивания в соответствии с обсуждением изобретения в последующих примерах.

Пример 3.1. Экструдированный биополимер с модифицированным зарядом (демонстрация прививки заряда на гемицеллюлозу).

Для демонстрации модифицирования заряда в дополнение к крахмалу использовали дополнительные биополимеры. Гемицеллюлозу (ксилан из древесины бука $\geq 90\%$, Item X4252, Sigma Aldrich, St. Louis, MO) подвергали модифицированию заряда при использовании лимонной кислоты для получения анионной гемицеллюлозы, используя экструдер от компании DSM, описанный в примере 1.1. При получении гемицеллюлозы с модифицированным зарядом варьировали следующие далее параметры: температура, число оборотов червяка и количество лимонной кислоты. В табл. 18 представлены диапазоны для температуры, числа оборотов червяка и количества лимонной кислоты, подвергнутых испытанию при использовании двухчервячного экструдера с коническими червяками.

Таблица 18

Диапазоны параметров для гемицеллюлозы с модифицированным зарядом при использовании двухчервячного экструдера с коническими червяками

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Диапазоны температуры (°C) | 90-150 |
| Диапазоны числа оборотов (об./мин) | 50-200 |
| Диапазоны количества лимонной кислоты (% (масс.) по отношению к гемицеллюлозе) | 40-150 |

Реагенты в порошкообразной форме перемешивали вручную партиями по 50 г, загружали в экструдер при использовании изготовленных по специальному заказу нагнетателей порошка и подавали в экструдер при скоростях подачи, определенных как относительно и качественно согласованные. В табл. 19 предлагаются конкретные подвергнутые испытанию параметры совместно с откликами на испытания, описанными в табл. 20. На фиг. 3 представлены спектры ИКПФ для гемицеллюлозы с модифицированным зарядом и для немодифицированной гемицеллюлозы. Значения плотности заряда приведены в соответствии с методом титрования, описанным в примере 1.1. Необходимо отметить то, что в данном примере измеряют значения плотности заряда материалов исходного сырья, которые после этого вычитают из измеренных значений для демонстрации степени изменения плотности заряда, большей, чем соответствующая характеристика сырьевого биополимера.

Таблица 19

Технологические и рецептурные параметры для получения гемицеллюлозы с модифицированным зарядом

| № образца | Образец 3.1A | Образец 3.1B |
|-----------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| Температура (°C) | 140 | 140 |
| Число оборотов | 120 | 120 |
| Последующая обработка | Нет | Да |
| Лимонная кислота (% (масс.) по отношению к гемицеллюлозе) | 150 | 150 |
| ГФН (% (масс.) по отношению к лимонной кислоте) | 20 | 20 |

Таблица 20

Свойства гемицеллюлозы с модифицированным зарядом

| № образца | ИКПФ (% пропускания) | Титрование (мэкв./г) |
|-----------|----------------------|----------------------|
| 2.2А | 0,035 | 28 |
| 3.1А | 81,4% | 1,66 |
| 3.1В | 53,4% | 4,68 |

В результате реакционного экструдирования получали гемицеллюлозу с модифицированным зарядом. Анализ при использовании метода ИКПФ демонстрирует значения % пропускания, значительно меньшие, чем соответствующая характеристика немодифицированной гемицеллюлозы (91%), и значения для титрования, значительно большие, чем соответствующая характеристика немодифицированной гемицеллюлозы (0 мэкв./г), что свидетельствует о модифицировании заряда гемицеллюлозы.

Пример 3.2. Экструдированный биополимер с модифицированным зарядом (демонстрация прививки заряда на пектин).

Пектин (Item 76282, Sigma Aldrich, St. Louis, MO) подвергали модифицированию заряда для увеличения анионного свойства пектина в результате прививки на пектин дополнительных карбоксильных групп при использовании экструдера от компании DSM, описанного в примере 1.1. Экспериментальные методы соответствовали экспериментальным методам в примере 3.1. В табл. 21 представлены диапазоны для температуры, числа оборотов червяка и количества лимонной кислоты, подвергнутых испытанию при использовании двухчервячного экструдера с коническими червяками.

Таблица 21

Диапазоны параметров для пектина с модифицированным зарядом при использовании двухчервячного экструдера с коническими червяками

| | |
|--------------------------------------------------------------------------|--------|
| Диапазоны температуры (°C) | 90-150 |
| Диапазоны числа оборотов (об./мин) | 40-150 |
| Диапазоны количества лимонной кислоты (% (масс.) по отношению к пектину) | 40-150 |

В табл. 22 предлагаются конкретные подвергнутые испытанию параметры совместно с откликами на испытания, описанными в табл. 23. В случае проведения для образца последующей обработки образец располагали в вакуумной печи при 120°C на 90 мин. Каждый образец подвергали испытанию для определения его плотности заряда (мэкв./г) и оптической плотности/пропускания при использовании инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКПФ) в области 1720 см⁻¹. На фиг. 4 представлены спектры ИКПФ для пектина с модифицированным зарядом и для немодифицированного пектина. Значения плотности заряда приведены в соответствии с методом титрования, описанным в примере 1.1. Необходимо отметить то, что в данном примере измеряют значения плотности заряда материалов исходного сырья, которые после этого вычитают из измеренных значений для демонстрации степени изменения плотности заряда, большей, чем соответствующая характеристика сырьевого биополимера.

Таблица 22

Технологические и рецептурные параметры для получения пектина с модифицированным зарядом

| № образца | Образец 3.2А | Образец 3.2В |
|---------------------------------------------|--------------|--------------|
| Температура (°C) | 140 | 140 |
| Число оборотов | 120 | 120 |
| Последующая обработка | Нет | Да |
| Лимонная кислота (% по отношению к пектину) | 150 | 150 |
| ГФН (% по отношению к лимонной кислоте) | 20 | 20 |

Таблица 23

Свойства пектина с модифицированным зарядом

| № образца | ИКПФ (% пропускания) | Титрование (мэкв./г) |
|-----------|----------------------|----------------------|
| 3.2А | 59,1 | 4,96 |
| 3.2В | 26,6 | 5,72 |

В результате реакционного экструдирования получали пектин с модифицированным зарядом. Анализ при использовании метода ИКПФ демонстрирует значения % пропускания, значительно меньшие, чем соответствующая характеристика немодифицированного пектина (63%), и значения для титрования, значительно большие, чем соответствующая характеристика немодифицированного пектина (0 мэкв./г), что свидетельствует о модифицировании заряда пектина.

Пример 3.3. Экструдированный биополимер с модифицированным зарядом (демонстрация прививки заряда на соевый белок).

Соевый белок подвергали модифицированию заряда для получения анионного соевого белка при использовании экструдера от компании DSM, описанного в примере 1.1. Экспериментальные методы соответствовали экспериментальным методам в примере 3.1. В табл. 24 представлены диапазоны для температуры, числа оборотов червяка и количества лимонной кислоты, подвергнутых испытанию при использовании двухчервячного экструдера с коническими червяками.

Таблица 24

Диапазоны параметров для соевого белка с модифицированным зарядом при использовании двухчервячного экструдера с коническими червяками

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Диапазоны температуры (°C) | 90–150 |
| Диапазоны числа оборотов (об./мин) | 50–200 |
| Диапазоны количества лимонной кислоты (% (масс.) по отношению к соевому белку) | 40–150 |

В табл. 25 предлагаются конкретные подвергнутые испытанию параметры совместно с откликами на испытания, описанными в табл. 26. В случае проведения для образца последующей обработки образец располагали в вакуумной печи при 120°C на 90 мин. Каждый образец подвергали испытанию для определения его плотности заряда (мэкв./г) и оптической плотности/пропускания при использовании инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКПФ) в области 1720 см⁻¹. На фиг. 5 представлены спектры ИКПФ для соевого белка с модифицированным зарядом и для немодифицированного соевого белка. Значения плотности заряда приведены в соответствии с методом титрования, описанным в примере 1.1. Необходимо отметить то, что в данном примере измеряют значения плотности заряда материалов исходного сырья, которые после этого вычитают из измеренных значений для демонстрации степени изменения плотности заряда, большей, чем соответствующая характеристика сырьевого биополимера.

Таблица 25

Технологические и рецептурные параметры для получения соевого белка с модифицированным зарядом

| № образца | Образец 3.3А | Образец 3.3В |
|-----------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| Температура (°C) | 140 | 140 |
| Число оборотов | 120 | 120 |
| Последующая обработка | Нет | Да |
| Лимонная кислота (% (масс.) по отношению к гемицеллюлозе) | 150 | 150 |
| ГФН (% (масс.) по отношению к соевому белку) | 20 | 20 |

Таблица 26

Свойства соевого белка с модифицированным зарядом

| № образца | ИКПФ (% пропускания) | Титрование (мэкв./г) |
|-----------|----------------------|----------------------|
| 3.3А | 68,4 | 1,66 |
| 3.3В | 42,8 | 4,68 |

В результате реакционного экструдирования получали соевый белок с модифицированным зарядом. Анализ при использовании метода ИКПФ демонстрирует значения % пропускания, значительно меньшие, чем соответствующая характеристика немодифицированного соевого белка (93%), и значения для титрования, значительно большие, чем соответствующая характеристика немодифицированного пектина (0 мэкв./г), что свидетельствует о модифицировании заряда соевого белка. Модифицирование заряда улучшалось в результате проведения тепловой последующей обработки.

Пример 4.1. Экструдированный сшитый биополимер (демонстрация крахмала, модифицированного при использовании определенного диапазона сшивателей).

В дополнение к модификаторам заряда применяли сшиватели для получения сшитого крахмала при использовании экструдера от компании DSM, описанного в примере 1.1. При получении сшитого крахмала экспериментальные способы соответствовали способам в примере 1.1. Варьируют следующие далее параметры: температура, число оборотов червяка и количество сшивателя. В данном примере в качестве пластификатора использовали воду при уровне содержания 40% (мас.) по отношению к крахмалу. Сшиватели включали эпихлоргидрин (ЭПИ, ≥99% (ГХ), Item 45340, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO), поли(этиленгликоль)диглицидиловый простой эфир (ПЭДГЭ, Avg. MN 500, Item 475696, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) и поли(пропиленгликоль)диглицидиловый простой эфир (ППДГЭ, Avg. CA. 640, Item 406740, Sigma-Aldrich, MO, St. Louis) совместно с гидроксидом натрия в качестве катализатора. В табл. 27 представлены диапазоны для температуры, числа оборотов червяка и количества сшивателя, подвергнутых

испытанию при использовании двухчервячного экструдера с коническими червяками. В табл. 28 предлагаются конкретные подвергнутые испытанию параметры совместно с откликами на испытания, описанными в табл. 29.

Таблица 27

Технологические и рецептурные диапазоны для получения сшитого крахмала

| | |
|-----------------------------------------------|------------------------------|
| Температура (°C) | 80-110 |
| Число оборотов | 50-120 |
| Сшиватель | Эпихлоргидрин, ПЭДГЭ и ППДГЭ |
| Сшиватель (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 0,01-0,1 |
| NaOH (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 0,005-0,2 |

Таблица 28

Технологические и рецептурные параметры для получения сшитого крахмала

| | Образец 4.1А | Образец 4.1В | Образец 4.1С |
|-----------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Температура (°C) | 90 | 90 | 90 |
| Число оборотов | 120 | 120 | 120 |
| Последующая обработка | Нет | Нет | Нет |
| Сшиватель | ЭПИ | ПЭДГЭ | ППДГЭ |
| Сшиватель (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| NaOH (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Пластификатор (40% по отношению к крахмалу) | Вода | Вода | Вода |

Таблица 29

Свойства сшитого крахмала

| | Растворимость (%) | Набухание (г/г) |
|--------------|-------------------|-----------------|
| Образец 4.1А | 1,6 | 0,35 |
| Образец 4.1В | 2,53 | 2,67 |
| Образец 4.1С | 4,07 | 3,15 |

В данном случае при использовании способа реакционного экструдирования получали сшитые биополимеры. Как это демонстрирует реакционное экструдирование крахмала совместно со сшивателями: по мере увеличения длины цепи (молекулярной массы) сшивателя (ЭПИ < ПЭДГЭ < ППДГЭ) значения для набухания улучшаются за пределы того, что имеет место для несшитого крахмала (0,4 г/г), а значения для растворимости приближаются к тому, что имеет место для несшитого крахмала (7%).

Пример 4.2. Экструдированный сшитый биополимер с модифицированным зарядом (демонстрация катионного крахмала, модифицированного при использовании различных сшивателей).

В дополнение к крахмалу применяли крахмал с модифицированным зарядом для получения сшитого крахмала с модифицированным зарядом при использовании экструдера от компании DSM, описанного в примере 1.1. При получении сшитого крахмала с модифицированным зарядом экспериментальные способы соответствовали способам в примере 4.1. В качестве катионного крахмала в данном примере использовали продукт Aquafloc 330 AW, изготовленный в компании Aquasol Corp. (Rock Hill, SC). Также использовали и дополнительные коммерчески доступные катионные крахмалы, а также катионные крахмалы, соответствующие описанию изобретения в примере 2.2. Варьируют следующие далее параметры: температура, число оборотов червяка, количество сшивателя и пластификатора. Сшиватели включали эпихлоргидрин, поли(этиленгликоль)диглицидиловый простой эфир и поли(пропиленгликоль)диглицидиловый простой эфир совместно с гидроксидом натрия в качестве катализатора. В табл. 30 представлены диапазоны для температуры, числа оборотов червяка и количества сшивателя, подвергнутых испытанию при использовании двухчервячного экструдера с коническими червяками. В табл. 31 предлагаются конкретные подвергнутые испытанию параметры совместно с откликами на испытания, описанными в табл. 32.

Таблица 30

**Технологические и рецептурные диапазоны для получения
сшитого катионного крахмала**

| | |
|-----------------------------------------------|-------------------------|
| Температура (°C) | 80-160 |
| Число оборотов | 10-300 |
| Сшиватель (% (масс.) по отношению к крахмалу) | От 0,0001 до 10 |
| NaOH (% (масс.) по отношению к крахмалу) | От 0,001 до 20 |
| Пластификатор (%) | Вода, глицерин (20-50%) |

Таблица 31

**Технологические и рецептурные параметры для получения
сшитого катионного крахмала**

| | Образец 4.2А | Образец 4.2В | Образец 4.2С |
|-----------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Температура (°C) | 90 | 90 | 90 |
| Число оборотов | 120 | 120 | 120 |
| Последующая обработка | Нет | Нет | Нет |
| Сшиватель | ЭПИ | ПЭДГЭ | ППДГЭ |
| Сшиватель (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| NaOH (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Пластификатор (% по отношению к крахмалу) | Вода (40%) | Вода (40%) | Вода (40%) |

Таблица 32

Свойства сшитого катионного крахмала

| | Растворимость (%) | Набухание (г/г) |
|---------------------|--------------------------|------------------------|
| Образец 4.2А | 12,6 | 1,9 |
| Образец 4.2В | 39,9 | 11,2 |
| Образец 4.2С | 40,3 | 14,7 |

В данном случае в результате реакционного экструдирования создавали сшитые биополимеры с модифицированным зарядом. Результаты по растворимости демонстрируют значения, значительно меньшие, чем соответствующая характеристика материала исходного сырья (84%). В данном случае уменьшение растворимости свидетельствует об увеличенной степени сшивания. Результаты по набуханию могут быть большими или меньшими, чем соответствующая характеристика материала исходного сырья (4,4 г/г) в зависимости от степени сшивания.

Пример 5.1. Экструдированный сшитый биополимер с модифицированным зарядом (демонстрация сшивания множества биополимеров при использовании 2-стадийного встроенного в технологическую линию способа).

Для демонстрации сшивания двух биополимеров с модифицированным зарядом получали сшитую систему цитрат крахмала-хитозан с модифицированным зарядом при использовании 2-стадийного встроенного в технологическую линию способа, использующего экструдер от компании Leistritz при 18 мм, соответствующий описанию изобретения в примере 1.1. Прививка лимонной кислоты на крахмал обеспечивает получение анионного заряда, который изменяет степень заряда, что может быть измерено при использовании обратного титрования (мэкв./г). Для протонирования хитозана во время перемешивания может быть использована уксусная кислота, что, тем самым, обеспечивает получение на хитозане катионного заряда. Хитозан с модифицированным зарядом может быть преобразован в частично (т.е. 50% и более) или полностью (100%) протонированную форму вследствие его растворимости в воде.

Кроме того, экструдер, имеющий множество зон и соответствующий демонстрации на фиг. 2, делает возможной реализацию профилей температуры и нагнетания. Параметры экструдирования и композиции для получения сшитой системы цитрат крахмала-хитозан с модифицированным зарядом варьировали в соответствии с описанием изобретения в табл. 33. В данном случае порошкообразные образцы крахмала, лимонной кислоты и соединения ГФН подавали в зону начального нагнетания (стадия 1), в то время как хитозан (Trading Resources, Cocoa Beach, FL), уксусную кислоту (Sigma Aldrich, Item# A6283, St. Louis, MO) и пластификаторы одновременно добавляли в зону нагнетания 3 (стадия 2) в соответствии с демонстрацией в приведенной ниже табл. 34. Зоны реакции 1-2 использовали для модифицирования заряда, в то время как зоны реакции 3-8 использовали для сшивания крахмала с модифицированным зарядом с хитозаном с модифицированным зарядом. Профили температуры для каждой зоны представлены в приведенной ниже табл. 34. Используемый профиль червяка в значительной степени согласуется со

среднесдвиговым червяком, соответствующим описанию изобретения на фиг. 6 (среднесдвиговой червяк). После прохождения реакции прививки лимонной кислоты на крахмал температуру уменьшали до 100°C для обеспечения нагнетания протонированного хитозана внутрь экструдера в зоне 3 до увеличения температуры до 105°C и 110°C в зонах 4 и 5, соответственно, для инициирования реакции сшивания между карбоксилатом крахмала и свободными аминными группами на основной цепи хитозана. В некоторых прогонах экструдированные образцы в твердой форме подвергали последующей обработке в результате расположения сшитого полимера с модифицированным зарядом в печи при 120°C на 90 мин. Одновременное нагнетание двух смесей, продемонстрированное ниже, определяют как 2-стадийную встроенную в технологическую линию реакцию.

Таблица 33

Диапазоны параметров для сшитой системы цитрат крахмала-хитозан при использовании двухчервячного экструдера с параллельными червяками

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Диапазоны температуры (°C) | 100-120 (смотрите таблицу 34) |
| Диапазоны числа оборотов (об./мин) | 140-170 |
| Диапазоны количества хитозана (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 100 |
| Диапазоны количества уксусной кислоты (% (масс.) по отношению к хитозану) | 33 |
| Диапазоны количества цитрата крахмала (% (масс.) по отношению к хитозану) | 100 |
| Типы пластификаторов | Лимонная кислота |
| Диапазоны количества пластификатора (% (масс.) по отношению к хитозану) | 90-140 |

Таблица 34

Пример профиля температуры и нагнетания для крахмала с модифицированным зарядом, сшитого с другим биополимером, при использовании двухчервячного экструдера с параллельными червяками

| Зона | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------------|-------------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Температура (°C) | | 120 | 120 | 100 | 105 | 110 | 110 | 110 | 105 |
| Нагнетание | Крахмал+ реагенты | Неприменяемо | Неприменяемо | Хитозан+ реагенты | Неприменяемо | Неприменяемо | Неприменяемо | Неприменяемо | Неприменяемо |

Конкретные примеры технологических параметров и получающихся в результате откликов продемонстрированы соответственно в табл. 35 и 36. Методы определения измеренных откликов (например, растворимости, поглощения деионизированной воды и количества экстрагируемых веществ) описываются в примере 1. Для анализа при использовании метода ИКПФ интересные связи для системы крахмал с модифицированным зарядом, сшитый с хитозаном, включают валентное колебание амид-карбонил (R-CO-CN(R)-R) в области ~1650 см⁻¹.

Таблица 35

Технологические параметры для получения сшитой системы
цитрат крахмала-хитозан с модифицированным зарядом

| № образца | Образец 5.1А | Образец 5.1В | Образец 5.1С |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Температура (°С) | 100–120 (множество зон) | 100–120 (множество зон) | 100–120 (множество зон) |
| Число оборотов | 140 | 140 | 170 |
| Последующая обработка | Да | Нет | Да |
| Тип реакции | 2-стадийная встроенная в технологическую линию | 2-стадийная встроенная в технологическую линию | 2-стадийная встроенная в технологическую линию |
| Тип пластификатора | Лимонная кислота | Лимонная кислота | Лимонная кислота |
| Пластификатор (% (масс.) по отношению к хитозану) | 75 | 75 | 75 |
| Цитрат крахмала (% (масс.) по отношению к хитозану) | 100 | 100 | 100 |
| Уксусная кислота (% (масс.) по отношению к хитозану) | 33 | 33 | 33 |

Таблица 36

Свойства сшитой системы цитрат крахмала-хитозан с модифицированным зарядом

| № образца | Растворимость (%) | ИКПФ (% пропускания) | Поглощение деионизированной воды (г/г) | Количество экстрагируемых веществ (%) |
|-----------|-------------------|----------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| 5.1А | 4,1 | 67,5 | 2,6 | 19 |
| 5.1В | 2,4 | 65,4 | 9,5 | 69 |
| 5.1С | 4,1 | 68,2 | 1,9 | 19 |

В соответствии с описанием в примере 2 полимеры с модифицированным зарядом при отсутствии сшивания демонстрируют увеличение растворимости при увеличении плотности заряда (>5% и вплоть до 100%). Вследствие присутствия крахмала с модифицированным зарядом и хитозана с модифицированным зарядом значения для растворимости <5% свидетельствуют о присутствии сшивания. Анализ при использовании метода ИКПФ подтверждает присутствие валентного колебания амид-карбонил, где модифицированный и немодифицированный хитозан демонстрирует значения пропускания 26%, а модифицированный и немодифицированный крахмал демонстрирует значения 5%. Значения % пропускания, большие, чем 26%, свидетельствуют о присутствии крахмала с модифицированным зарядом, сшитого с хитозаном с модифицированным зарядом, что подтверждает возможность образования биополимера с модифицированным зарядом, сшитого с другим биополимером при использовании 2-стадийного встроенного в технологическую линию способа.

Пример 5.2. Экструдированный сшитый биополимер с модифицированным зарядом (демонстрация сшивания множества биополимеров при использовании 2-стадийного 2-проходного способа).

Для демонстрации способа, в котором биополимеры с модифицированным зарядом могут быть получены и впоследствии сшиты с другим биополимером, крахмалы с модифицированным зарядом, соответствующие получению в примере 1.1, сшивали с хитозаном в результате перемешивания порошкообразного цитрата крахмала (т.е. крахмала, модифицированного при использовании лимонной кислоты) с уксусной кислотой, хитозаном и пластификатором таким образом, чтобы смесь имела бы порошкообразную форму. Для получения порошкообразного крахмала с модифицированным зарядом крахмал с модифицированным зарядом перетирала при использовании смесительной установки до получения консистенции сахар/крахмал, когда отсутствуют какие-либо видимые комки/нарушения консистенции в порошкообразных смесях. К смеси, содержащей цитрат крахмала, уксусную кислоту, хитозан и пластифи-

катор, добавляли по меньшей мере один пластификатор, выбираемый из: глицерина [Item#0854, Amresco, Solon, OH], лимонной кислоты и полиэтиленгликоля [молекулярные массы 400, 800, 20000, Sigma Aldrich, St. Louis, MO], для индуцирования перемешивания в расплаве в ходе способа экструдирования. Получающуюся в результате порошкообразную смесь добавляли в экструдер, описанный в примере 1.1, при использовании способа, напоминающего способ получения крахмала с модифицированным зарядом, соответствующий описанию изобретения в примере 1.1. Параметры экструдирования и композиции модифицировали в соответствии с табл. 37.

Таблица 37

Диапазоны параметров для сшитой системы цитрат крахмала-хитозан с модифицированным зарядом при использовании двухчервячного экструдера с коническими червяками

| | |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Диапазоны температуры (°C) | 90–130 |
| Диапазоны числа оборотов (об./мин) | 60–200 |
| Диапазоны количества хитозана (% по отношению к крахмалу) | 50–150 |
| Диапазоны количества уксусной кислоты (% по отношению к хитозану) | 5–100 |
| Диапазоны количества цитрата крахмала (% по отношению к хитозану) | 150–250 |
| Типы пластификаторов | Глицерин, лимонная кислота, вода |
| Диапазоны количества пластификатора (% по отношению к хитозану) | 120–275 |

Завершение реакции в две стадии в данном случае определяют как "2-стадийную 2-проходную" реакцию. Примеры технологических параметров для сшитой системы цитрат крахмала-хитозан с модифицированным зарядом и измеренные отклики продемонстрированы ниже соответственно в табл. 38 и 39. Крахмал с модифицированным зарядом, использующийся для получения сшитой системы цитрат крахмала-хитозан с модифицированным зарядом, прежде получали в соответствии с описанием изобретения в примере 1, соответствующем параметрам, описанным в образце 1.1А.

Каждый образец анализировали при использовании метода ИКПФ для установления характеристик химической идентичности, определения поглощения им деионизированной воды (ДВ) и измерения количества экстрагируемых веществ (обратная величина для выхода) в соответствии с методами, описанными в примере 1.

Таблица 38

Технологические параметры для получения сшитой системы цитрат крахмала-хитозан с модифицированным зарядом

| № образца | Образец 5.2А | Образец 5.2В |
|------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Экструдер | DSM | DSM |
| Температура (°C) | 100 | 110 |
| Число оборотов | 120 | 120 |
| Последующая обработка | Нет | Нет |
| Тип реакции | 2-стадийная 2-проходная | 2-стадийная 2-проходная |
| Тип пластификатора | Лимонная кислота | Лимонная кислота |
| Пластификатор (% (масс.) по отношению к хитозану) | 175 | 175 |
| Цитрат крахмала (% (масс.) по отношению к хитозану) | 100 | 250 |
| Уксусная кислота (% (масс.) по отношению к хитозану) | 33 | 33 |

Таблица 39

Свойства сшитой системы цитрат крахмала-хитозан

| № образца | ИКПФ (%) пропускания) | Поглощение деионизированной воды (г/г) | Количество экстрагируемых веществ (%) |
|-----------|-----------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| 5.2A | 59,4 | 2,7 | 73 |
| 5.2B | 62,6 | 1,5 | 61 |

В соответствии с описанием в примере 5.1 крахмал, модифицированный при использовании лимонной кислоты и сшитый с хитозаном, может демонстрировать наличие валентного колебания амид-карбонил ($R-CO-CNH-R$) в области $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ при проведении анализа при использовании метода ИКПФ. Анализ при использовании метода ИКПФ подтверждает присутствие валентного колебания амид-карбонил, где модифицированный и немодифицированный хитозан демонстрирует значения пропускания 26%, а модифицированный и немодифицированный крахмал демонстрирует значения 5%. В данном случае значения % пропускания 59 и 62% ($>26\%$) свидетельствуют о присутствии крахмала с модифицированным зарядом, сшитого с хитозаном с модифицированным зарядом, что подтверждает возможность образования биополимера с модифицированным зарядом, сшитого с другим биополимером при использовании 2-стадийного 2-проходного способа.

Пример 5.3. Экструдированный сшитый биополимер с модифицированным зарядом (демонстрация сшивания множества биополимеров при использовании способа, скомпонованного воедино).

Для демонстрации одновременных модифицирования заряда и сшивания в результате реакционного экструдирования все материалы исходного сырья (т.е. крахмал, лимонная кислота, соединение ГФН, хитозан, уксусная кислота и пластификатор, соответствующие описанию изобретения в примерах 5.1 и 5.2) одновременно нагнетали в порошкообразной форме для индуцирования прохождения реакций модифицирования заряда и сшивания в одном нагнетании через множество экструдеров (что в данном случае определяют как реакцию, "скомпонованную воедино"). В данном случае смесь из всех материалов исходного сырья добавляли в экструдер, описанный в примере 1.1 и 1.3, при использовании способа, напоминающего способ получения крахмала с модифицированным зарядом, соответствующий описанию изобретения в примере 1.1 и 1.3. Параметры экструдирования и композиции модифицировали в соответствии с табл. 40. Примеры технологических параметров для получения сшитой системы цитрат крахмала-хитозан с модифицированным зарядом продемонстрированы в табл. 41 совместно с измеренными откликами, приведенными в табл. 42. Методы определения измеренных откликов представлены в примерах 1 и 2.

Таблица 40

Диапазоны параметров для сшитой системы цитрат крахмала-хитозан с модифицированным зарядом при использовании двухчервячного экструдера с коническими червяками и двухчервячного экструдера с параллельными червяками при 52 мм

| Экструдер | DSM | Wegner TX-52 |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------|
| Диапазоны температуры ($^{\circ}\text{C}$) | 90-130 | 105-130 |
| Диапазоны числа оборотов (об./мин) | 60-200 | 120-250 |
| Диапазоны количества хитозана (%) | 50-150 | 50-75 |
| (масс.) по отношению к крахмалу) | | |
| Диапазоны количества уксусной кислоты (%) (масс.) по отношению к хитозану) | 5-100 | Неприменимо |
| Диапазоны количества крахмала (%) (масс.) по отношению к хитозану) | 150-250 | 100 |
| Типы пластификаторов | Глицерин, лимонная кислота, полиэтиленгликоль, вода | Лимонная кислота, вода |
| Диапазоны количества пластификатора (%) (масс.) по отношению к хитозану) | 120-275 | 100-130 |

Таблица 41

Технологические параметры для получения сшитой системы
цитрат крахмала-хитозан с модифицированным зарядом

| № образца | Образец 5.3А | Образец 5.3В | Образец 5.3С | Образец 5.3D |
|----------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Экструдер | DSM | DSM | Wegner TX-52 | Wegner TX-52 |
| Температура (°C) | 100 | 133 | 120 | 110 |
| Число оборотов | 120 | 120 | 120 | 200 |
| Последующая обработка | Нет | Нет | Нет | Нет |
| Тип реакции | Скомпонованная воедино | Скомпонованная воедино | Скомпонованная воедино | Скомпонованная воедино |
| Тип пластификатора | Лимонная кислота | Глицерин | Лимонная кислота | Лимонная кислота |
| Пластификатор (% по отношению к хитозану) | 175 | 175 | 100 | 100 |
| Крахмал (% по отношению к хитозану) | 150 | 100 | 150 | 150 |
| Лимонная кислота (% по отношению к крахмалу) | 66 | 66 | Неприменимо | Неприменимо |
| ГФН (% по отношению к крахмалу) | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Уксусная кислота (% по отношению к хитозану) | 33 | 33 | Неприменимо | Неприменимо |

Таблица 42

Свойства сшитой системы цитрат крахмала-хитозан с модифицированным зарядом

| № образца | ИКПФ (% пропускания) | Поглощение деионизированной воды (г/г) | Количество экстрагируемых веществ (%) |
|-----------|----------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| 5.3А | 58,8 | 4,3 | 58 |
| 5.3В | 66,9 | 4,9 | 54 |
| 5.3С | 67,2 | Неприменимо | 67 |
| 5.3D | 65,3 | Неприменимо | 65 |

В соответствии с описанием изобретения в примере 5.1 и 5.2 крахмал, модифицированный при использовании лимонной кислоты и сшитый с хитозаном, может демонстрировать наличие валентного колебания амид-карбонил ($R-CO-CNH-R$) в области $\sim 1650\text{ см}^{-1}$ при проведении анализа при использовании метода ИКПФ. Присутствие карбонильных групп свидетельствует о модифицировании заряда на крахмале при использовании лимонной кислоты, а присутствие группы амид-карбонил свидетельствует о сшивании. Анализ при использовании метода ИКПФ подтверждает присутствие валентного колебания амид-карбонил, где модифицированный и немодифицированный хитозан демонстрирует значения пропускания 26%, а модифицированный и немодифицированный крахмал демонстрирует значения 5%. В данном случае значения % пропускания $>26\%$ свидетельствуют об одновременных модифицировании заряда и сшивании крахмала с модифицированным зарядом, сшитого с хитозаном с образованием биополимера с модифицированным зарядом, сшитого с другим биополимером при использовании способа, скомпонованного воедино.

Пример 6. Пример модифицированного биополимера для области применения ионообменника (демонстрация поглощения соли/тяжелого металла).

Для демонстрации возможностей по удалению ионов у сшитого биополимера с модифицированным зарядом в соответствии с примерами 5.1, 5.2 и 5.3 получали крахмал, модифицированный при использовании лимонной кислоты и сшитый с хитозаном. Образцы подвергали испытаниям на их емкость по поглощению соли, измеренную при использовании проводимости и уровня содержания золы после воздействия солевым раствором.

Уровень содержания золы представляет собой меру остаточного неорганического материала в образце после воздействия высоких температур. 0,3 г образцов подвергали воздействию 10%-ного солевого (NaCl) раствора в течение 5 мин, после этого отжимали вручную для удаления абсорбированных жидкостей. Затем образцы переводили в чистые, сухие, стеклянные флаконы, массы которых предварительно регистрировали. После этого образцы подвергали воздействию высоких температур в муфельной печи (Vulcan, Model 3-550) в течение 4 ч при 575°C в соответствии с документом TAPPI Standard: T211 om-02 - "Ash in wood, pulp, paper and paperboard, combustion at 525°C". Для определения уровня содержания золы массу флакона вычитали из конечной зарегистрированной массы, включающей флакон и золу. За конечную массу золы принимали остаточные захваченные соли, где конечную массу золы делят на начальную массу образца для приведения данных к формату г NaCl/г образца (г/г).

Проводимость представляет собой меру ионной подвижности в заданном растворе. Уменьшения проводимости могут быть приписаны к захваченным ионам, изменениям энергии системы (т.е. температуры, давления и тому подобного) и/или потенциалу растворенных ионов (т.е. изменениям значения pH в присутствии кислот/оснований). Образцы (0,3 г) подвергали воздействию 25 мл 10%-ного раствора NaCl, где начальную проводимость (Metier-Toledo conductivity instrument [model # 51302530]) измерили равной 142 мСм/см при среднеквадратическом отклонении 3,7. Результаты измерения конечной проводимости принимались приписываемыми захвату ионов и поэтому использовались для вычисления процентной разницы проводимости (захваченная соль). Поглощение соли коррелировало с получающимся в результате уменьшением проводимости в соответствии со следующей далее формулой:

$$\text{Поглощение} = (\text{объем в мл} * \text{соленость} * \% \Delta) / \text{масса образца},$$

где %Δ представляет собой % изменения проводимости, % изменения проводимости приписывается уменьшению массы NaCl в растворе и приводится к массе образцов.

Получающийся в результате параметр измерения дает поглощение соли в виде г NaCl/г образца.

Таблица 43

Характеристики удаления соли у сшитой биополимерной системы
с модифицированным зарядом

| № образца | Поглощение соли - проводимость (г/г) | Поглощение соли - уровень содержания золы (г/г) |
|-----------|--------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 5.1A | 0,24 | 0,98 |
| 5.1B | 0,22 | 1,1 |
| 5.1C | 0,16 | 0,69 |
| 5.2A | 0,13 | Неприменимо |
| 5.2B | 0,13 | Неприменимо |
| 5.3A | Неприменимо | 0,1 |
| 5.3B | 0,25 | 0,74 |
| 5.3C | 0,2 | Неприменимо |
| 5.3D | 0,24 | Неприменимо |

В данном случае результаты по поглощению соли для сшитого биополимера (сшитого катионного крахмала, соответствующего получению при использовании способа, относящегося к примеру 4.2) согласно измерению при использовании проводимости демонстрируют значения 0 г/г. Как это можно сказать без желания связывать себя какой-либо конкретной теорией, присутствие амфотерного заряда (одновременно включающего как катионный, так и анионный заряд) предположительно улучшает взаимодействие полимера со свободными ионами в растворе и демонстрируется в табл. 43. Данные продемонстрировали способность сшитых биополимеров с модифицированным зарядом удалять ионы из раствора в степени, большей, чем то, что имеет место для сшитого биополимера. Поглощение соли дополнительно продемонстрировано в результате измерений уровня содержания золы, соответствующих демонстрации в приведенной выше табл. 43.

Пример 7. Пример модифицированного биополимера для области применения полимера ПСА (демонстрация образования сшитым (катионным) крахмалом с модифицированным зарядом суперабсорбента).

Полимерный суперабсорбент получали при использовании коммерчески доступного заряженного катионного крахмала (AquaFlocc 330AW) и катализатора, используя экструдер P11, описанный в примере 1.1. Экструдер, имеющий множество зон и подобный экструдеру, продемонстрированному на фиг. 2, делает возможной реализацию профилей температуры и нагнетания. Используемый профиль червяка описывается на фиг. 6 (среднесдвиговой червяк). Параметры экструдирования и композиции при получении материала для материала суперабсорбента варьировали в соответствии с описанием в табл. 44. При получении полимерного суперабсорбента в зону начального нагнетания подавали порошкообразный катионный крахмал (Aquaflow 330AW) и гидроксид натрия при использовании объемного питателя для порошка (olumetric MiniTwin Process 11, Typ 567-7660, Thermo Electron/Thermo Fisher Scientific,

Germany), в то время как одновременно в зоне нагнетания 2 добавляли пластификатор (глицерин) при использовании инжектора жидкости и перистальтического насоса (Masterflex P/S Peristaltic Pump, Model No 1300-3600-0004, Thermo Fisher Scientific, USA) с соответствующей головкой перистальтического насоса (Masterflex P/S Easy Load II, Model No 955-0000, Thermo Fisher Scientific, USA). В некоторых прогонах экструдированные образцы в твердой форме подвергали последующей обработке в результате расположения модифицированного катионного полимера в печи при 120°C на 90 мин. Одновременное нагнетание двух смесей, продемонстрированное ниже, определяют как 2-стадийную встроенную в технологическую линию реакцию.

При получении полимерных абсорбентов варьировали следующие далее параметры: температура, число оборотов червяка, пластификатор, концентрация пластификатора и количество катализатора. В табл. 44 представлены диапазоны для температуры, числа оборотов червяка и количества катализатора, подвергнутых испытанию при использовании двухчервячного экструдера с параллельными червяками при 11 мм.

Образцы подвергали испытанию в качестве абсорбентов при использовании метода EDANA/INDA method WSP 240.2.R3: способность к свободному набуханию в солевом растворе в результате гравиметрического определения в целях измерения поглощения текучей среды образцами. Для гравиметрического метода 0,2 г образца запечатывали в чайном пакетике 2"×2" (50,2 мм×50,2 мм).

Пакет в виде системы чайный пакетик/образец погружали в раствор на 1 ч, после этого подвешивали для высыхания на 10 мин. Растворы получали в соответствии с областью применения, имеющей отношение к промышленности, (0,9% NaCl). Измерения массы регистрировали до и после погружения и приводили к контрольному образцу чайного пакетика, подвергающемуся воздействию тех же самых условий. Вычисление представляло собой нижеследующее:

$$\frac{W_w - W_b - W_i}{W_i}$$

где W_w представляет собой влажную массу системы чайный пакетик/образец,

W_b представляет собой влажную массу одного только чайного пакетика,

W_i представляет собой начальную массу системы чайный пакетик/образец.

Таблица 44

Диапазоны параметров для полимерных абсорбентов при использовании двухчервячного экструдера с коническими червяками

| | |
|---------------------------------------------------|---------------------|
| Диапазоны температуры (°C) | 80-160 |
| Диапазоны числа оборотов (об./мин) | 50-200 |
| Пластификатор | Вода, глицерин, ПЭГ |
| Пластификатор (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 20-60% |
| NaOH (% (масс.) по отношению к крахмалу) | 0-30% |

В табл. 45 предлагаются конкретные подвергнутые испытанию параметры совместно с конкретными профилями температуры, продемонстрированными в табл. 46, и откликами на испытания, описанными в табл. 47. Каждый образец подвергали испытаниям для определения его способности к набуханию в соответствии с описанным выше методом и растворимости в соответствии с методом в примере 2.

Таблица 45

Технологические и рецептурные параметры для полимерных абсорбентов

| № образца | Образец 7А | Образец 7В |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Температура (°C) | Профиль температуры 7 | Профиль температуры 7 |
| Число оборотов | 150 | 80 |
| Последующая обработка | Да | Да |
| Пластификатор (% (масс.) по отношению к катионному крахмалу) | Глицерин (25%) | Глицерин (25%) |
| NaOH (% (масс.) по отношению к катионному крахмалу) | 7,5% | 7,5% |

Таблица 46

Профили температуры и нагнетания для примеров 7А и 7В:
крахмал с модифицированным зарядом при использовании
двухчервячного экструдера с параллельными червяками при 11 мм

| № образца | Зона | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Экструзионная головка |
|-----------|----------------------------|------------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|
| | Профиль температуры 7 (°C) | Нет нагревания | 70 | 75 | 80 | 95 | 110 | 100 | 100 | 100 |
| | Нагнетание | Катионный крахмал+NaOH | Глицерин | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо |
| 7А | Скорость подачи (об./мин) | 50 | 5,9 | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо |
| 7В | Скорость подачи (об./мин) | 25 | 2,4 | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо | Неприменимо |

Таблица 47

Свойства полимерных абсорбентов

| № образца | Способность к свободному набуханию (г/г) | Растворимость (г/г) |
|-----------|------------------------------------------|---------------------|
| 7А | 31,6 | 4,5 |
| 7В | 28,8 | 2,0 |

Как это продемонстрировано результатами в табл. 47, реакционное экструдирование используют для получения биополимерного материала, который является подходящим для использования при абсорбировании жидкостей в областях применения, имеющих отношение к промышленности.

Пример 8. Пример модифицированного биополимера для области применения биосорбента.

В дополнение к этому образцы, соответствующие описанию изобретения в примере 7, подвергали испытаниям в качестве абсорбентов для других текучих сред при использовании модифицированного метода EDANA/INDA method WSP 240.2.R3: способность к свободному набуханию в солевом растворе в результате гравиметрического определения в целях измерения поглощения текучей среды образцами. В данном случае вместо указанного 0,9%-ного раствора NaCl (солевого раствора) используют альтернативные растворы в соответствии с демонстрацией в табл. 48. В качестве имитатора морской воды использовали морскую соль Instant Ocean. В качестве эталонных масел использовали каноловое масло, обычное машинное масло и синтетическое машинное масло. В качестве эталонных топлив использовали бензин и дизельное топливо, а в качестве эталонной крови использовали цельную бычью кровь. Результаты продемонстрировали улучшенные эксплуатационные характеристики для сшитых биополимеров с модифицированным зарядом настоящего изобретения в сопоставлении с обычными материалами суперабсорбентов: полиакрилат натрия (NaPoly, Item 432784, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) в табл. 48.

Таблица 48

Свойства биосорбента шитого биополимера с модифицированным зарядом настоящего изобретения ("Модифицированный биополимер") в сопоставлении с коммерчески доступными полимерными суперабсорбентами (NaPoly)

| Раствор | Образец | Поглощение (г/г) |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------|
| Instant Ocean (морская вода) | Модифицированный биополимер | 29 |
| | Na Poly | 19 |
| Каноловое масло | Модифицированный биополимер | 18 |
| | Na Poly | 2,2 |
| Машинное масло (обычное) | Модифицированный биополимер | 5,3 |
| | Na Poly | 1,7 |
| Машинное масло (синтетическое) | Модифицированный биополимер | 9,2 |
| | Na Poly | 2,3 |
| Бензин | Модифицированный биополимер | 3,9 |
| | Na Poly | 0,8 |
| Дизельное топливо | Модифицированный биополимер | 4,7 |
| | Na Poly | 3,4 |
| Кровь | Модифицированный биополимер | 16,6 |
| | Na Poly | 1,48 |

Как это продемонстрировано результатами в табл. 48, реакционное экструдирование используют для получения биополимерного материала, который является подходящим для использования при абсорбировании жидкостей в определенном диапазоне областей применения, относящихся к промышленности.

Пример 9. Пример модифицированного биополимера, демонстрирующий наличие сопоставимой гомогенности (анализ гомогенности).

Для получения характеристик образцов и их сопоставления использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) JEOL JSM-6010LA с твердотельным детектором ЭДС. Образцы приклеивали к предметному стеклу при использовании двухсторонней клейкой углеродной ленты и анализировали при 20 кВ. Микрофотографии получали вместе с соответствующими сканированиями метода ЭДС для целевой области.

Свидетельства о гомогенности производили исходя из сопоставления коммерчески доступного катионного крахмала с экструдированным катионным крахмалом настоящего изобретения (пример 2.2С). Коммерчески доступный крахмал представлял собой продукт AquaFlocc 330AW, изготовленный в компании Aquasol Corp (Rock Hill, SC). Как это представляется, коммерчески доступный катионный крахмал модифицируют при использовании сухого способа, который сохраняет крахмал в гранулярной форме и делает возможным модифицирование только поверхности крахмала. В противоположность этому, как это представляется при отсутствии желания связывать себя какой-либо конкретной теорией, способ экструдирования полностью разрушает гранулярную структуру биополимера (например, крахмала).

Как это можно видеть на фиг. 7А и 7В, которые представляют собой сделанные при использовании метода СЭМ изображения коммерчески доступного крахмала, коммерчески доступный крахмал сохраняет гранулярную структуру, характеристическую для крахмала. В противоположность этому, как это можно видеть на фиг. 7D и 7E, которые представляют собой сделанные при использовании метода СЭМ изображения экструдированного катионного крахмала, полученного в соответствии со способами настоящего изобретения, крахмалы, экструдированные в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, демонстрируют полное разрушение гранулярной структуры, и морфология возникает только исходя из топологии при получении образца. Это можно видеть в результате сопоставления фиг. 7А и 7В с фиг. 7D и 7E.

Кроме того, при воздействии водой и высушивании коммерчески доступные крахмалы продемонстрировали наличие нерастворимых материалов. Данные нерастворимые материалы свидетельствуют о наличии незаряженных или слабо заряженных областей, которые представляют собой результат проведения негомогенной переработки. Данные результаты были подтверждены при использовании энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС или ЭДРС), которую использовали для составления карты элементного состава у полученного при использовании метода СЭМ изображения для коммерчески доступного крахмала (фиг. 7С) и экструдированного катионного крахмала, полученного в соответствии со способами настоящего изобретения (фиг. 7F). Как это можно видеть исходя из фиг. 7С, присутствует ясная/определенная темная область там, где формируются изображения дискретных частиц. Это свидетельствует о том, что данные частицы различаются по составу (отсутствие хлора) в сопоставлении с окружающей областью. В противоположность этому, как это можно видеть на фиг. 7F, сканирования метода ЭДС для экструдированного крахмала демонстрируют постепенное изменение контраста в направлении нижней правой стороны изображения. Данное изменение коррелирует с наклонной областью на полученном при использовании метода СЭМ изображении в направлении нижней правой стороны. Однако верхняя левая сторона изображения фиг. 7F также демонстрирует наличие наклонной области на полученном при использовании метода СЭМ изображении при наличии малого изменения на карте метода ЭДС. Таким образом, можно прийти к заключению о том, что любой контраст в данном случае обуславливается влиянием затенения, а не влиянием состава, и поэтому образец является гомогенным.

Вышеизложенное представляет собой иллюстрацию настоящего изобретения и не должно восприниматься в качестве его ограничения. Изобретение определяется следующей далее формулой изобретения при включении в нее эквивалентов формулы изобретения. Все публикации, патентные заявки, патенты, патентные публикации и другие ссылки, процитированные в настоящем документе, во всей своей полноте посредством ссылки включаются в настоящий документ в связи с положениями, относящимися к предложению и/или абзацу, в которых ссылка присутствует.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сшитого крахмала с модифицированным зарядом, включающий плавление крахмала в присутствии пластификатора с получением гомогенной реакционной смеси в экструдере посредством реакционного экструдирования, где пластификатор включает воду в количестве по меньшей мере 25% (мас.) из расчета на массу крахмала и где гомогенная реакционная смесь представляет собой однородную непрерывную фазу, включающую пластифицированный крахмал; проведение реакции между пластифицированным крахмалом и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда в гомогенной реакционной смеси с получением крахмала с модифицированным зарядом, где по меньшей мере один агент модифицирования заряда включает карбоксильную, сульфонатную, сульфатную, фосфатную, первичную аминую, вторичную аминую, третичную аминую, четвертичную аммониевую, сульфониновую и/или фосфониновую группу; и сшивание крахмала с модифицированным зарядом с получением сшитого крахмала с модифицированным зарядом.
2. Способ по п.1, где стадия плавления дополнительно включает объединение с крахмалом пластификатора и катализатора с получением гомогенной реакционной смеси.
3. Способ по п.2, где пластификатор дополнительно включает лимонную кислоту, глицерин, полиэтиленгликоль и/или сорбит.
4. Способ по п.2 или 3, где катализатор представляет собой гипофосфит натрия, бисульфат натрия и/или бисульфит натрия.
5. Способ по любому из пп.1-4, где после стадии реакции крахмал с модифицированным зарядом имеет результирующий положительный заряд или результирующий отрицательный заряд.
6. Способ по любому из пп.1-4, где после стадии реакции крахмал с модифицированным зарядом представляет собой полиамфолит.
7. Способ по любому из пп.1-6, где стадия сшивания дополнительно включает проведение реакции между крахмалом с модифицированным зарядом и по меньшей мере одним сшивающим агентом, необязательно в присутствии инициатора.
8. Способ по п.7, где по меньшей мере один сшивающий агент представляет собой кислоту, например лимонную кислоту, эпихлоргидрин, глутаровый альдегид и/или ангидрид.
9. Способ по п.7, где инициатор представляет собой пероксид, сложный пероксид, гидроперекись, кетонпероксид и/или азосоединение.
10. Способ по любому из пп.1-9, где стадии проведения реакции и сшивания осуществляют одновременно.
11. Способ по любому из пп.1-10, дополнительно включающий вспенивание сшитого крахмала с модифицированным зарядом.
12. Способ по п.11, где стадию вспенивания проводят с использованием пенообразователя.
13. Способ по п.12, где пенообразователь представляет собой сверхкритический диоксид углерода,

воду, например водяной пар, и/или сверхкритический азот.

14. Способ по любому из пп.1-13, где сшитый крахмал с модифицированным зарядом включает множество свободных пространств, сформированных в нем и имеющих средний диаметр от приблизительно 0,1 до приблизительно 500 мкм.

15. Способ по любому из пп.1-14, где гомогенная реакционная смесь дополнительно содержит хитозан.

16. Способ по любому из пп.1-15, где сшитый крахмал с модифицированным зарядом имеет результирующий положительный заряд или результирующий отрицательный заряд.

17. Способ по любому из пп.1-16, где сшитый крахмал с модифицированным зарядом представляет собой полиамфолит.

18. Способ по любому из пп.1-17, где стадия плавления посредством реакционного экструдирования включает перемешивание в расплаве крахмала и пластификатора.

19. Способ по любому из пп.1-18, где стадии проведения реакции и сшивания проводят посредством реакционного экструдирования.

20. Способ по любому из пп.1-19, где стадии проведения реакции и сшивания осуществляют в экструдере.

21. Способ по п.20, представляющий собой способ одноступенчатого прямого экструдирования или способ многоступенчатого экструдирования.

22. Способ по п.20, где экструдер включает по меньшей мере две зоны реакции.

23. Способ по п.22, включающий проведение реакции между пластифицированным крахмалом и по меньшей мере одним агентом модифицирования заряда в первой зоне реакции и сшивание крахмала с модифицированным зарядом во второй зоне реакции.

24. Способ по любому из пп.22 или 23, включающий смешивание в технологической линии.

25. Способ по любому из пп.1-24, где сшитый крахмал с модифицированным зарядом представляет собой формованный продукт, имеющий определенный профиль.

26. Способ по любому из пп.1-25, где сшитый крахмал с модифицированным зарядом имеет форму частицы, имеющей диаметр в диапазоне от 10 до 1000 мкм.

27. Способ по любому из пп.1-26, где стадии проведения реакции и/или сшивания осуществляют при температуре от 80 до 150°C, в частности при температуре от 80 до 120°C.

28. Способ по любому из пп.1-27, где стадии проведения реакции и/или сшивания осуществляют в экструдере в течение времени пребывания от 0,1 до 30 мин, в частности от 0,1 до 10 мин.

29. Способ по любому из пп.1-28, где стадии проведения реакции и/или сшивания осуществляют в экструдере, характеризующемся числом оборотов червяка от 10 до 500, в частности от 90 до 150.

30. Способ по любому из пп.1-29, дополнительно включающий нагревание сшитого крахмала с модифицированным зарядом при температуре от 100 до 150°C в течение периода времени от 5 мин до 24 ч.

31. Способ по любому из пп.1-30, дополнительно включающий облучение сшитого крахмала с модифицированным зарядом путем УФ-излучения в течение периода времени от 5 мин до 24 ч.

32. Способ по п.1, где по меньшей мере один агент модифицирования заряда представляет собой лимонную кислоту.

33. Способ по п.32, где стадия проведения реакции включает проведение реакции между крахмалом и лимонной кислотой при соотношении от 0,1:1 до 4:1 (лимонная кислота:крахмал), в частности при соотношении от 0,5:1 до 2:1.

34. Способ по любому из пп.32 или 33, где гомогенная реакционная смесь дополнительно содержит хитозан с модифицированным зарядом, а стадия сшивания включает сшивание хитозана с модифицированным зарядом с крахмалом с модифицированным зарядом с образованием сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом.

35. Способ по п.34, где сшитая система крахмал-хитозан с модифицированным зарядом содержит ковалентную связь между карбоксильной группой крахмала и аминогруппой хитозана.

36. Способ по любому из пп.34 или 35, где гомогенная реакционная смесь содержит крахмал в количестве от 5 до 30% (мас.), лимонную кислоту в количестве от 5 до 30% (мас.), хитозан с модифицированным зарядом в количестве от 5 до 30% (мас.), катализатор в количестве от 0,1 до 5% (мас.) и пластификатор в количестве от 20 до 40% (мас.).

37. Способ по любому из пп.32-36, который осуществляют посредством реакционной экструзии в экструдере.

38. Сшитый крахмал с модифицированным зарядом, полученный в соответствии со способом по любому из пп.1-37.

39. Сшитый крахмал по п.38, где сшитый крахмал с модифицированным зарядом представляет собой биосорбент.

40. Сшитый крахмал с модифицированным зарядом, характеризующийся плотностью заряда, составляющей по меньшей мере 3 мэкв./г согласно определению титрованием, где сшитый крахмал с модифицированным зарядом модифицирован по меньшей мере одним положительно заряженным фрагмен-

том и сшитый крахмал с модифицированным зарядом имеет степень замещения по меньшей мере 0,1 по меньшей мере для одного положительно заряженного фрагмента, где сшитый крахмал с модифицированным зарядом имеет чистый положительный заряд и является катионным.

41. Сшитый крахмал по п.38, характеризующийся увеличенными плотностью заряда и/или степенью сшивания по сравнению с сшитым крахмалом с модифицированным зарядом, полученным обычным способом.

42. Сшитый крахмал по п.38, характеризующийся увеличенными пористостью и/или размером пор по сравнению с сшитым крахмалом с модифицированным зарядом, полученным обычным способом.

43. Сшитый крахмал по п.38, характеризующийся увеличенным поглощением соли по сравнению с сшитым крахмалом с модифицированным зарядом, полученным обычным способом.

44. Сшитый крахмал по п.1, характеризующийся увеличенной способностью хелатирования металла по сравнению с сшитым крахмалом с модифицированным зарядом, полученным обычным способом.

45. Способ абсорбирования текучей среды, включающий введение сшитого крахмала с модифицированным зарядом по любому из пп.38-44 или полученного способом по любому из пп.1-37 в контакт с текучей средой и абсорбирование текучей среды.

46. Способ уменьшения количества соли и/или металла в растворе, включающий введение сшитого крахмала с модифицированным зарядом по любому из пп.38-44 или полученного способом по любому из пп.1-37 в контакт с раствором, содержащим соль и/или металл, где соль и/или металл связываются со сшитым крахмалом с модифицированным зарядом, что уменьшает количество соли и/или металла в растворе.

47. Способ получения сшитого крахмала с модифицированным зарядом, включающий объединение крахмала, хитозана по меньшей мере одного агента модифицирования заряда, катализатора и пластификатора с получением гомогенной реакционной смеси в экструдере посредством реакционного экструдирования, где гомогенная реакционная смесь представляет собой однородную непрерывную фазу, включающую пластифицированный крахмал и хитозан, где по меньшей мере один агент модифицирования заряда включает карбоксильную, сульфонатную, сульфатную, фосфатную, первичную аминную, вторичную аминную, третичную аминную, четвертичную аммониевую, сульфониновую и/или фосфониновую группу и пластификатор включает воду в количестве по меньшей мере 25% (мас.) из расчета на массу крахмала;

модифицирование заряда пластифицированного крахмала и хитозана с получением крахмала с модифицированным зарядом и хитозана с модифицированным зарядом;

сшивание крахмала с модифицированным зарядом и хитозана с модифицированным зарядом с получением сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом.

48. Способ получения сшитого крахмала-хитозана с модифицированным зарядом, включающий объединение крахмала, агента модифицирования заряда и катализатора с получением гомогенной реакционной смеси в экструдере посредством реакционного экструдирования, где гомогенная реакционная смесь представляет собой однородную непрерывную фазу, содержащую крахмал с модифицированным зарядом, где по меньшей мере один агент модифицирования заряда включает карбоксильную, сульфонатную, сульфатную, фосфатную, первичную аминную, вторичную аминную, третичную аминную, четвертичную аммониевую, сульфониновую и/или фосфониновую группу;

добавление хитозана с модифицированным зарядом и пластификатора к гомогенной реакционной смеси, содержащей крахмал с модифицированным зарядом, где пластификатор включает воду, лимонную кислоту, глицерин, полиэтиленгликоль и/или сорбит; и

сшивание крахмала с модифицированным зарядом и хитозана с модифицированным зарядом с получением сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом.

49. Способ по п.48, где гомогенную реакционную смесь, содержащую крахмал с модифицированным зарядом, получают в первой реакционной зоне экструдера, а хитозан с модифицированным зарядом и пластификатор добавляют к гомогенной реакционной смеси во второй реакционной зоне экструдера.

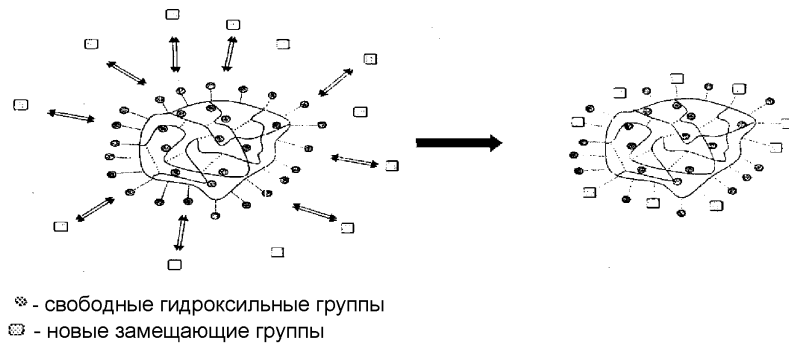
50. Способ получения сшитого крахмала-хитозана с модифицированным зарядом, включающий плавление крахмала в присутствии пластификатора с получением гомогенной реакционной смеси в экструдере посредством реакционного экструдирования, где гомогенная реакционная смесь представляет собой однородную непрерывную фазу, включающую пластифицированный крахмал, где пластификатор включает воду в количестве по меньшей мере 25% (мас.) из расчета на массу крахмала;

объединение пластифицированного крахмала, агента модифицирования заряда и катализатора с получением крахмала с модифицированным зарядом, где по меньшей мере один агент модифицирования заряда включает карбоксильную, сульфонатную, сульфатную, фосфатную, первичную аминную, вторичную аминную, третичную аминную, четвертичную аммониевую, сульфониновую и/или фосфониновую группу;

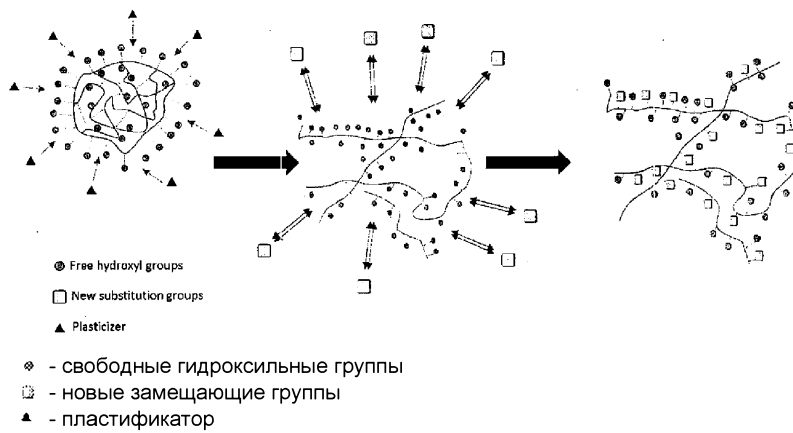
получение гомогенной реакционной смеси, содержащей крахмал с модифицированным зарядом, хитозан с модифицированным зарядом и пластификатор; и

сшивание крахмала с модифицированным зарядом и хитозана с модифицированным зарядом с получением сшитой системы крахмал-хитозан с модифицированным зарядом.

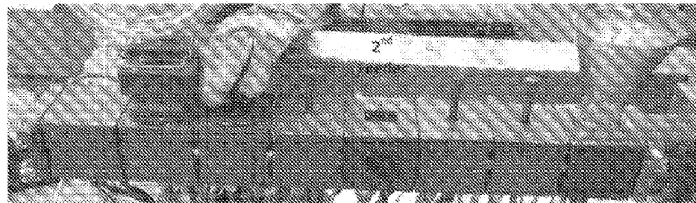
51. Способ по любому из пп.47-50, который осуществляют посредством реакционной экструзии.



Фиг. 1А

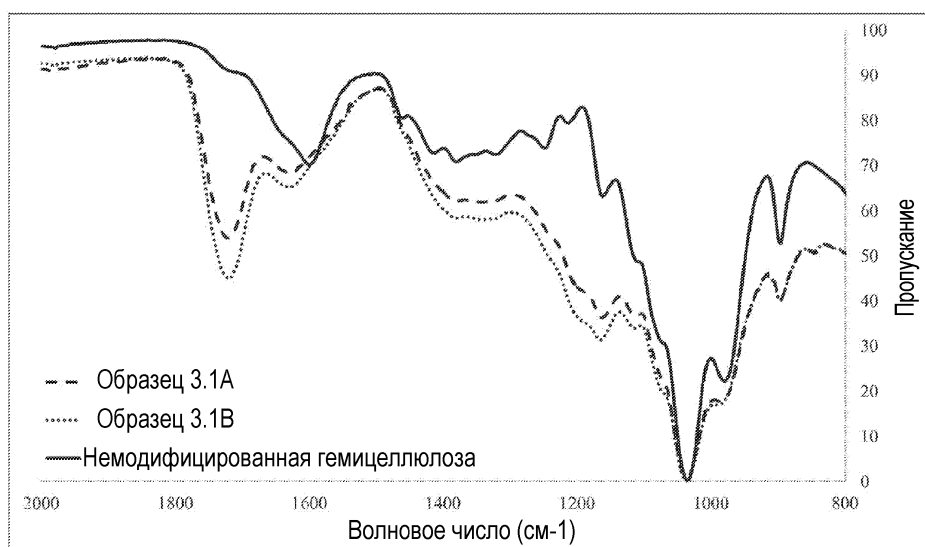


Фиг. 1В

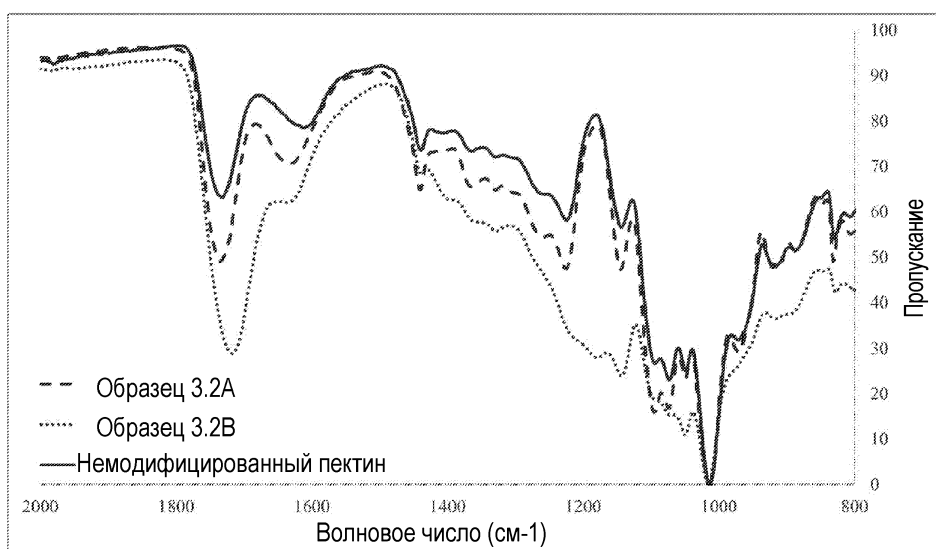


Зона 8 Зона 7 Зона 6 Зона 5 Зона 4 Зона 3 Зона 2 Зона 1 Питание
Экструзионная головка

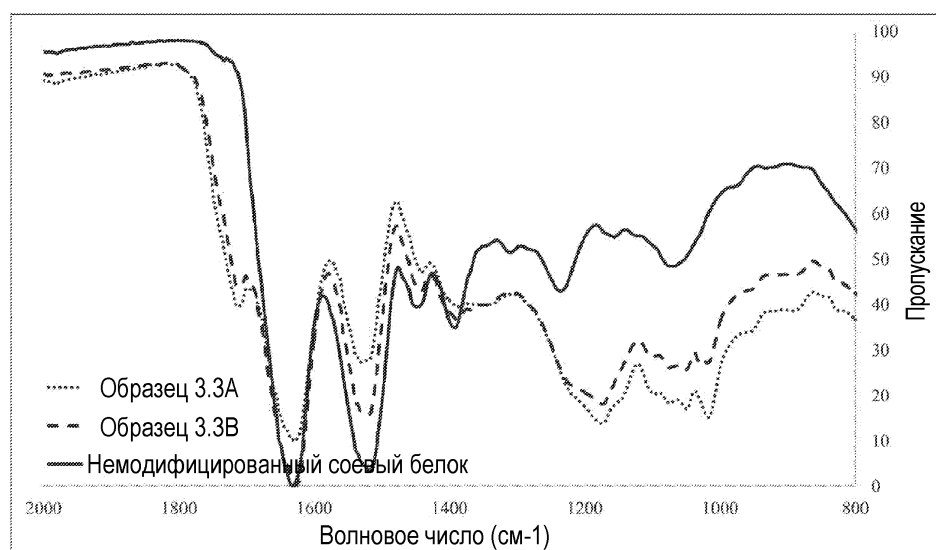
Фиг. 2



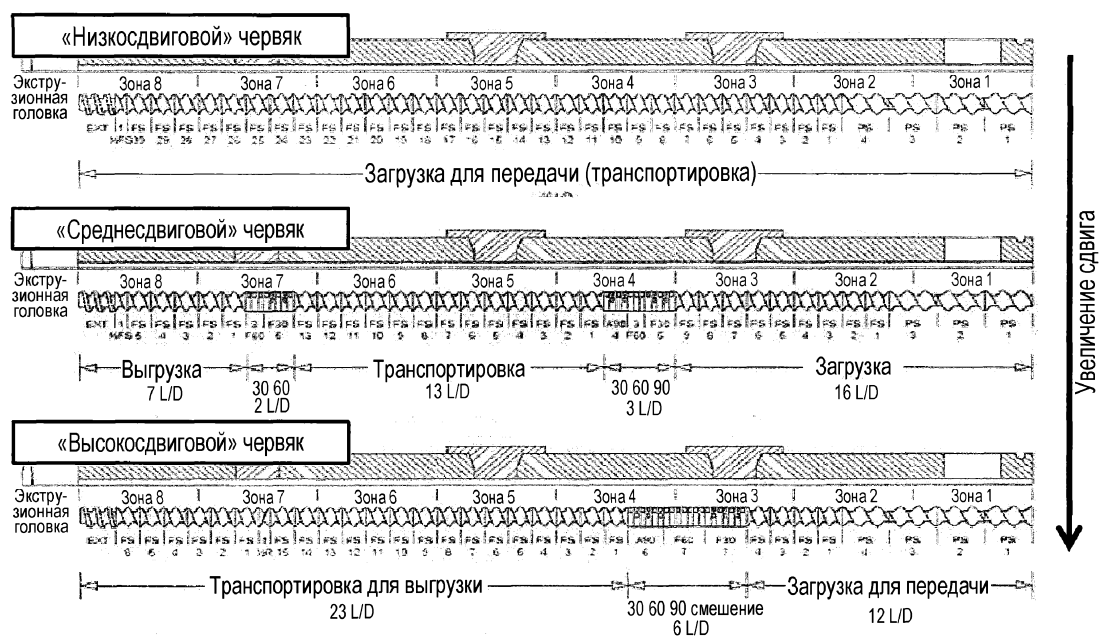
Фиг. 3



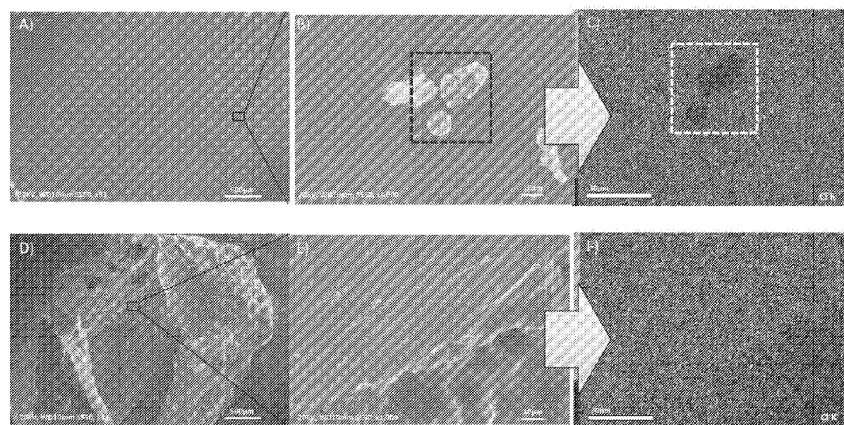
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2