



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104640883 B

(45)授权公告日 2019.03.26

(21)申请号 201380035880.X

T.瓦达雷里 S.迪亚曼蒂

(22)申请日 2013.06.05

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 赵胜宝 李炳爱

申请公布号 CN 104640883 A

(51)Int.Cl.

C08B 15/06(2006.01)

C08B 31/00(2006.01)

C08G 18/64(2006.01)

D06M 13/395(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

(43)申请公布日 2015.05.20

(30)优先权数据

12175126.7 2012.07.05 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/061543 2013.06.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/005779 EN 2014.01.09

(73)专利权人 亨茨曼国际有限公司

地址 美国犹他州

(72)发明人 C.普哈诺鲍洛斯 S.霍沃伊特

(56)对比文件

CN 1349545 A,2002.05.15,

CN 1541761 A,2004.11.03,

CN 101484801 A,2009.07.15,

魏国汉等.“甲苯二异氰酸酯改性醋酸纤维素膜材料”.《广州化学》.1989,(第4期),

审查员 胡香玉

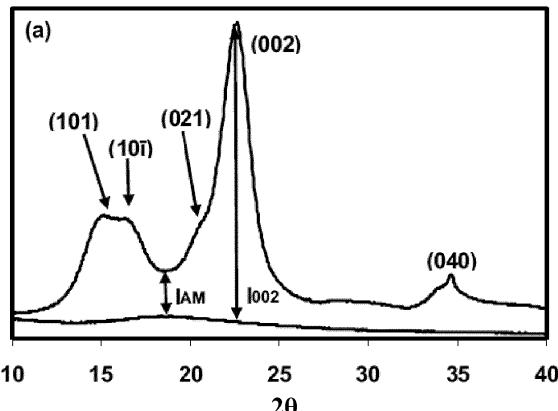
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

用于制备衍生的多糖的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于制备多糖衍生物的方法,所述方法包括以下步骤:(a)在至多70℃的温度下使至少一种多糖与至少一种多糖溶胀剂接触;和(b)随后,使步骤(a)的产物与至少一种芳族异氰酸酯接触;从而制备多糖衍生物。



1. 一种用于制备多糖衍生物的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 在15-35℃的温度下使至少一种通过XRD测量结晶度指数(CI)为至少20%的多糖与至少一种非异氰酸酯反应性多糖溶胀剂接触;和

(b) 随后,使步骤(a)的产物与至少一种芳族异氰酸酯接触;从而制备多糖衍生物,从而多糖衍生物的结晶度指数为至少一种多糖的结晶度指数的至少50 %;

其中至少一种多糖选自:纤维素化合物;淀粉;琼脂糖;藻酸;多糖酸;阿拉伯糖基木聚糖;角叉藻聚糖;甲壳质;壳聚糖;DEAE-琼脂糖凝胶;聚蔗糖;果聚糖;岩藻依聚糖;半乳糖葡萄糖甘露聚糖;半乳糖甘露聚糖;胞外多糖胶;葡聚糖;葡甘露聚糖;糖衣;糖原;半纤维素;昆布多糖;蘑菇多糖;粘液;果胶酸;果胶;多糖肽;紫菜聚糖;裂殖菌素;海葱糖;木聚糖;木葡聚糖;酵母聚糖;葡萄糖氨基聚糖类、软骨素、肝素、类肝素、透明质烷、瑞蓝、透明质酸钠;和它们的混合物。

2. 权利要求1的方法,其中所述葡聚糖是凝胶多糖。

3. 权利要求1的方法,其中所述琼脂糖是琼脂糖凝胶。

4. 权利要求1的方法,其中所述葡聚糖是右旋糖苷。

5. 权利要求1的方法,其中所述软骨素是硫酸软骨素。

6. 权利要求1的方法,其中所述多糖溶胀剂选自亚砜、甲酰胺、乙酰胺、吡咯烷酮、吡啶、咪唑和它们的混合物。

7. 权利要求1-6任一项的方法,其中所述至少一种多糖包含至少一个葡萄糖亚单位。

8. 权利要求1的方法,其中所述纤维素化合物是纤维糊精、动物纤维素、羟丙甲纤维素,或氧化的纤维素。

9. 权利要求1的方法,其中所述淀粉是直链淀粉、支链淀粉或地衣淀粉。

10. 权利要求1的方法,其中所述葡聚糖是 α -葡聚糖、 β -葡聚糖、愈创葡聚糖、混合键合葡聚糖,或平菇-D-葡聚糖。

11. 权利要求1的方法,其中所述葡萄糖氨基聚糖类是葡萄糖氨基聚糖。

12. 权利要求1-6任一项的方法,其中所述至少一种多糖为选自以下的纤维素化合物:纤维素、竹纤维、羧甲基纤维素、纤维糊精、玻璃纸、赛璐珞、乙酸纤维素、乙酸邻苯二甲酸纤维素、棉、交联羧甲纤维素钠、二乙基氨基乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、乙基纤维素、菲奎叶纤维、羟乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙甲纤维素、甲基纤维素、硝基纤维素、浆、纸、人造纤维、磷酸纤维素钠、粘胶、硫化的纤维、木材纤维,和它们的混合物。

13. 权利要求1-6任一项的方法,其中所述至少一种多糖为选自以下的纤维素化合物:纤维素、竹纤维、羧甲基纤维素、纤维糊精、玻璃纸、赛璐珞、乙酸邻苯二甲酸纤维素、三乙酸纤维素、棉、交联羧甲纤维素钠、二乙基氨基乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、乙基纤维素、菲奎叶纤维、羟乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙甲纤维素、甲基纤维素、硝基纤维素、浆、纸、人造纤维、磷酸纤维素钠、粘胶、硫化的纤维、木材纤维,和它们的混合物。

14. 权利要求12的方法,其中所述纤维素是微生物纤维素或微晶纤维素。

15. 权利要求12的方法,其中所述纤维素是纳米纤维素。

16. 权利要求12的方法,其中所述纤维素是细菌纤维素。

17. 权利要求12的方法,其中所述棉是皮马棉。
18. 权利要求12的方法,其中所述人造纤维是莱赛尔或莫代尔。
19. 权利要求12的方法,其中所述浆是溶解浆或丝光处理的浆。
20. 权利要求1-6任一项的方法,其中所述至少一种多糖为选自以下的淀粉:玉米淀粉、直链淀粉、高直链淀粉玉米、支链淀粉、糊精、高-果糖玉米糖浆、氢化淀粉水解产物、羟乙基淀粉、磷酸羟丙基二淀粉、麦芽糖糊精、磷酸化的磷酸二淀粉、马铃薯淀粉,和它们的混合物。
21. 权利要求20的方法,其中所述玉米淀粉是蜡状玉米淀粉。
22. 权利要求20的方法,其中所述马铃薯淀粉是蜡状马铃薯淀粉。
23. 权利要求1的方法,其中所述多糖是乙酰化的二淀粉己二酸酯或双醛淀粉。
24. 权利要求1-6任一项的方法,其中所述多糖衍生物的NCO含量为至少0.2%,根据DIN 53185测量。
25. 权利要求1-6任一项的方法,其中所述多糖衍生物为颗粒形式,其中所述颗粒具有其中D50为至多1.0 mm的粒度分布,其中D50定义为根据标准ISO 13320:2009,其中50%重量的颗粒的尺寸低于D50的粒度。
26. 权利要求1-6任一项的方法,其中所述多糖衍生物为纱或纤维形式,其中线性质量密度为至多2000旦尼尔。
27. 权利要求1-6任一项的方法,其中所述多糖衍生物为纺织品或织物形式,其中所述纺织品或织物为织造或非织造的。
28. 权利要求1的方法,其中所述至少一种多糖溶胀剂选自:二甲基亚砜、二乙基亚砜、乙基甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-乙基甲基甲酰胺、N-甲基-吡咯烷酮、吡啶、溴-吡啶、氯-吡啶、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-乙基甲基乙酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、咪唑烷酮、1-甲基-2-咪唑烷酮、1-乙基-2-咪唑烷酮、1-烯丙基-3-甲基氯化咪唑 ~~编~~、1-丁基-3-甲基氯化咪唑 ~~编~~、1-乙基-3-甲基氯化咪唑 ~~编~~,和它们的混合物。
29. 权利要求1-6任一项的方法,其中在步骤(b)之前,步骤(a)进行至少30分钟的时间段。
30. 权利要求1-6任一项的方法,其中在至少一种多糖、至少一种芳族异氰酸酯和至少一种多糖溶胀剂中的水含量为至多0.5%重量。
31. 权利要求1的方法,其中所述昆布多糖是金藻昆布多糖。
32. 权利要求1的方法,其中所述果聚糖是左聚糖。
33. 权利要求1的方法,其中所述葡聚糖是艾考糊精。
34. 权利要求1的方法,其中所述胞外多糖胶是开菲尔多糖、普鲁兰多糖、韦兰胶或黄原胶。
35. 权利要求1的方法,其中所述葡聚糖是眼虫糖。
36. 权利要求1的方法,其中所述葡聚糖是聚右旋糖。
37. 权利要求1的方法,其中所述类肝素是硫酸皮肤素、硫酸乙酰肝素或硫酸角质素。
38. 多糖衍生物,其通过前述权利要求中任一项所限定的方法得到。

用于制备衍生的多糖的方法

[0001] 本发明涉及用于制备多糖衍生物的方法以及这样得到的多糖衍生物。

[0002] 纤维素为纤维质、坚韧的水-不溶性物质,其可在植物的保护(细胞)壁中发现。其为主要由通过1-4糖苷键连接的[β]-D-葡糖-吡喃糖单元组成的多糖。从结构的观点,在结晶期间纤维素链排列成为微纤维,形成链刚性分子间氢键。纤维素的不同晶体同质异晶为已知的。

[0003] 纤维素基材中的羟基涉及多个分子内和分子间氢键,并且作为亲核部分通常显示有限的反应性。结果是,这些羟基的化学衍生化极其困难。即使对于高度反应性分子(例如异氰酸酯),这些羟基也显示没有反应性或非常小的反应性。这些纤维素材料的另一个缺点是它们的高熔点,通常高于热分解温度,这限制它们在液相中的衍生化可能性。

[0004] 在纤维素的化学衍生化中的传统的方法利用在化学上和/或物理上苛刻的条件(化学品、温度、压力、pH...)来将纤维素溶解或衍生化。这影响基材的整体结构和相关的性质(例如结晶度)。这些当前的方案主要集中于降低或消除在纤维素基材中的氢键键合模式,如以下讨论的那样。

[0005] 有时,问题只是被忽略了。在这些情况下,纤维素可用作非反应性'填料'。

[0006] 一个选项是使纤维素基材烷氧基化,以提高其溶解度和与衍生化试剂的相容性。烷氧基化影响结晶度,增加资金成本,此外,与EHS风险相关。

[0007] 另一个可能性是使用具有不同的溶解度特性的单糖、二糖和/或寡糖。然而,当需要纤维素基材的整体性质(例如复合材料)时,这样的使用在一些应用中受限。

[0008] 另一个选项是破坏氢键结合网络。

[0009] 通常施用的方法在升高的温度下,在压力容器中,通过亚硫酸盐或碱性方法(苛性钠、稀NaOH)化学消化纤维素基材(降解,较低的分子量,降低的结晶度)。然而,通常结合至氢网络中的含水介质或残余的水分与异氰酸酯化学不相容,并且引起副反应。此外,可释放消化介质的残余物(例如Na和/或K阳离子)并且可引起与异氰酸酯(例如异氰脲酸酯)的副反应。此外,结构的降解导致纤维素性质的劣化。

[0010] 通过利用机械处理(例如:研磨,粉碎等),氢键网络还可部分或完全破坏,其中机械能可撕开微纤维,以降解纤维素基材。这导致降低的分子量和较高的无定形含量。然而,机械处理损坏了纤维素整体结构,这又可不利地影响分子量、纤维强度和挺度等。

[0011] 或者,可施用蒸汽爆破以在苛刻的压力和温度条件下破坏纤维素基材。该程序需要额外的干燥步骤,此外,已知降低基材的结晶含量。

[0012] 因此,仍需要克服一种或多种前述问题的制备官能化的多糖的方法。本发明的一个目的是提供一种用于制备官能化的多糖的方法。本发明的另一个目的是提供一种官能化的多糖,同时保持或仅最低限度地降低多糖整体性质,例如结晶度。

[0013] 本发明人现在意外地发现,通过根据本发明用于制备多糖衍生物的方法可得到这些目的中的一个或多个。通过使多糖与化合物预接触,随后加入芳族异氰酸酯用于官能化,得到多糖衍生物,所述预接触步骤在至多70°C的温度下进行。多糖衍生物可包含侧基游离的异氰酸酯基团,其能够使多糖进一步衍生化,和/或改善多糖颗粒与基于异氰酸酯的液体

的相容性。通过与其它异氰酸酯-反应性官能团(例如基材、专用化学品和聚氨酯组分)进一步反应/衍生化,多糖衍生物可随后用于不同的应用。

[0014] 本发明包括用于制备多糖衍生物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0015] (a) 在至多70°C的温度下,使至少一种多糖与至少一种多糖溶胀剂接触,所述溶胀剂优选选自亚砜、甲酰胺、乙酰胺、吡咯烷酮、吡啶、咪唑和它们的混合物;和

[0016] (b) 随后,使步骤(a)的产物与至少一种芳族异氰酸酯接触;

[0017] 从而制备多糖衍生物。

[0018] 优选,根据本发明制备的多糖衍生物包含以下的反应产物:

[0019] a) 至少一种聚合度为至少5的多糖;和

[0020] b) 至少一种芳族异氰酸酯;

[0021] 并且通过XRD测量,多糖衍生物的结晶度指数CI为至少5%。

[0022] 独立和从属权利要求描述本发明的具体和优选的特征。适当时,来自从属权利要求的特征可与独立权利要求或其它从属权利要求的特征组合。

[0023] 根据以下详细描述,本发明的以上和其它特性、特征和优点将变得显而易见,所述详细描述通过实例来说明本发明的原则。

[0024] 图1表示纤维素(Avicel PH-101)的X-射线衍射光谱。

[0025] 图2表示玉米淀粉的X-射线衍射光谱。

[0026] 应理解的是,本发明不局限于所描述的具体实施方案,由于这些实施方案当然可变化。还应理解的是,本文使用的术语不旨在限制,由于本发明的范围仅由所附权利要求限定。

[0027] 除非上下文明确说明另外的情况,否则本文使用的单数形式“一个”、“一”和“该”包括单数和复数对象二者。举例来说,“一个异氰酸酯基团”指一个异氰酸酯基团或多于一个异氰酸酯基团。

[0028] 本文使用的术语“包含”、“包含”和“包含”与“包括”、“包括”或“含有”、“含有”同意,并且为包括性或开放性的,不排除另外的、没有记载的成员、要素或方法步骤。应认识到,本文使用的术语“包含”、“包含”和“包含”包含术语“由…组成”、“组成”和“由…组成”。

[0029] 在整个本申请中,术语“约”用于指示值包括用于测定该值的装置或方法的标准偏差或误差。

[0030] 本文使用的术语“%重量”、“wt%”、“重量百分比”或“重量百分数”可互换使用。

[0031] 通过端点记载数值范围包括所有整数,在适当时,包括包含在该范围内的分数(例如当提及例如要素的数量时,1-5可包括1、2、3、4,而当提及例如测量值时,还可包括1.5、2、2.75和3.80)。端点的记载还包括端点值本身(例如1.0-5.0包括1.0和5.0二者)。本文记载的任何数值范围旨在包括包含在其中的所有子范围。

[0032] 在本说明书中引用的所有参考文献通过引用而全文结合到本文中。特别是,本文具体提及的所有参考文献的教导通过引用结合到本文中。

[0033] 除非另外限定,否则用于公开本发明的所有术语(包括技术和科学术语)具有本发明所属领域普通技术人员通常理解的含义。借助其它指导,包括术语定义来更好地理解本发明的教导。

[0034] 本文使用的术语“烷基”作为基团或基团的一部分指没有不饱和位点的支链或直

链(线性)或环状烃,优选在链中具有至少4个碳原子。当本文在碳原子之后使用下标时,下标指指定的基团可含有的碳原子的数量。因此,例如,C₁₋₂₀烷基指1-20个碳原子的烷基。烷基的实例为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基及其链异构体、己基及其链异构体、庚基及其链异构体、辛基及其链异构体、壬基及其链异构体、癸基及其链异构体、十一烷基及其链异构体、十二烷基及其链异构体。

[0035] 本文使用的术语“烯基”作为基团或基团的一部分指具有至少一个不饱和(即碳-碳,sp²双键)位点(通常1-3个,优选1个)的支链或直链或环状烃,优选在链中具有至少4个碳原子。双键可为顺式或反式构型。C₁₋₂₀烯基指1-20个碳原子的烯基。

[0036] 本文使用的术语“C₃₋₆环烷基”,本身或作为另一个取代基的一部分,指含有约3-约6个碳原子的饱和或部分饱和的环状烷基。C₃₋₆环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

[0037] 本文使用的术语“C₆₋₁₀芳基”,本身或作为另一个取代基的一部分,指具有单环(即,苯基)或稠合在一起(例如萘基)或共价连接的多个芳族环的多不饱和的芳族烃基,通常含有6-10个碳原子,其中至少一个环为芳族的。C₆₋₁₀芳基还旨在包括本文枚举的碳环系统的部分氢化的衍生物。芳基的非限制性实例包含苯基、萘基、茚满基或1,2,3,4-四氢-萘基。

[0038] 本文使用的术语“C₆₋₁₀芳基C₁₋₆烷基”,本身或作为另一个取代基的一部分,指其中氢原子被本文定义的C₆₋₁₀芳基置换的本文定义的C₁₋₆烷基基团。C₆₋₁₀芳基C₁₋₆烷基的实例包括苄基、苯乙基、二苄基甲基、甲基苯基甲基、3-(2-萘基)-丁基,等。

[0039] 在以下段落中,更详细地定义本发明的不同的方面。除非明确说明相反的情况,否则这样定义的每一个方面可与任何一个或多个其它方面组合。特别是,作为优选的或有利的而被指示的任何特征可与作为优选的或有利的而被指示的任何一个或多个其它特征组合。

[0040] 在整个本说明书中提及“一个实施方案”或“一实施方案”指与实施方案结合描述的具体的特征、结构或特性包括在本发明的至少一个实施方案中。因此,在整个本说明书中在各个地方出现的短语“在一个实施方案中”或“在一实施方案中”不必然全部涉及相同的实施方案,而是可涉及相同的实施方案。此外,在一个或多个实施方案中,具体特征、结构或特性可以任何合适的方式组合,该方式对于本领域技术人员来讲,根据本公开将是显而易见的。此外,虽然本文描述的一些实施方案包括一些但不是包括在其它实施方案中的其它特征,不同实施方案的特征的组合将在本发明的范围内,并且形成不同的实施方案,如本领域技术人员理解的。例如,在所附权利要求中,任何要求保护的实施方案可以任何组合使用。

[0041] 本发明包括一种用于制备多糖衍生物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0042] (a) 在至多70℃的温度下,优选在室温下,使至少一种多糖与至少一种化合物接触;和

[0043] (b) 随后,使步骤(a)的产物与至少一种芳族异氰酸酯接触;

[0044] 从而制备多糖衍生物。

[0045] 在不存在水的情况下,至少一种化合物基本上可为任何多糖溶胀剂。至少一种化合物可为没有异氰酸酯反应性的任何多糖溶胀剂。优选,至少一种化合物选自亚砜、甲砜

胺、乙酰胺、吡咯烷酮、吡啶、咪唑和它们的混合物。

[0046] 在一个实施方案中,本发明包括一种用于制备多糖衍生物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0047] (a) 在至多70°C的温度下,优选在室温下,使至少一种多糖与至少一种化合物接触,所述化合物选自亚砜、甲酰胺、乙酰胺、吡咯烷酮、吡啶、咪唑和它们的混合物;和

[0048] (b) 随后,使步骤(a)的产物与至少一种芳族异氰酸酯反应;

[0049] 从而制备多糖衍生物。

[0050] 优选,至少一种化合物以至少25%重量的量存在,优选至少50%,优选至少75%,例如至少90%,例如至少95%,基于多糖和合并的化合物的总重量。

[0051] 在一个优选的实施方案中,在步骤(a)中至少一种多糖以0.5-99.0%重量范围的量存在,基于至少一种多糖和至少一种合并的化合物的总重量。优选,在步骤(a)中至少一种多糖以2.0-70.0重量范围的量存在,甚至更优选5.0-50.0%重量范围,基于至少一种多糖和至少一种合并的化合物的总重量。

[0052] 本发明的方法的步骤(a)包括使至少一种多糖与至少一种化合物接触,所述化合物引起溶胀但是不与异氰酸酯反应,优选所述化合物选自亚砜、甲酰胺、乙酰胺、吡咯烷酮、吡啶、咪唑,和它们的混合物。所述步骤在低于70°C的温度下,优选在低于60°C的温度下,优选在低于50°C的温度下,优选在低于40°C的温度下,优选在室温下进行。本文使用的术语“室温”指15-35°C的温度。

[0053] 步骤(a)可引起至少一种多糖溶胀。不束缚于理论,溶胀可使得表面羟基部分更易于与衍生化试剂反应。优选,这样的溶胀程序为可逆步骤,并且能够使结晶结构完全再生。

[0054] 本文使用的术语“亚砜”指包含与三个原子(其中至少一个为氧原子)共价连接的硫原子的化合物;所述硫原子的形式氧化态为(IV)。优选的亚砜具有式(1)的通用结构:

[0055] $S(0)R_1R_2$ (1)

[0056] 其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烯基、 C_{6-10} 芳基、 C_{3-6} 环烷基和 C_{6-10} 芳基 C_{1-6} 烷基,任选被杂原子取代。优选的 R_1 和 R_2 的实例包括 C_{1-20} 烷基、苯基和苄基。优选,至少一种化合物为二甲基亚砜(DMSO)。

[0057] 本文使用的术语“甲酰胺”指包含- $NC(0)H$ 甲酰胺基团的化合物。优选的甲酰胺具有式(2)的通用结构:

[0058] $HC(0)NR_{21}R_{22}$ (2)

[0059] 其中 R_{21} 和 R_{22} 独立地选自氢或 C_{1-20} 烷基。在一个实施方案中,至少一种化合物为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。

[0060] 本文使用的术语“乙酰胺”指包含- $NC(0)CH_3$ 官能团的化合物。优选的乙酰胺具有式(3)的通用结构:

[0061] $HC(0)NR_{31}R_{32}$ (3)

[0062] 其中 R_{31} 和 R_{32} 独立地选自氢或 C_{1-20} 烷基。在一个实施方案中,至少一种化合物为N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)。

[0063] 本文使用的术语“吡咯烷酮”指具有化学式 C_4H_7NO 的化合物,任选被 C_{1-20} 烷基和/或卤素取代。

[0064] 本文使用的术语“吡啶”指具有化学式 C_5H_5N 的化合物,任选被 C_{1-20} 烷基和/或卤素

取代。

[0065] 本文使用的术语“咪唑”指具有化学式C₃H₄N₂的化合物,任选被C₁₋₂₀烷基和/或卤素取代。

[0066] 在一个优选的实施方案中,至少一种化合物选自:二甲基亚砜、二乙基亚砜、乙基甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-乙基甲基甲酰胺、N-甲基-吡咯烷酮、吡啶、溴-吡啶、氯-吡啶、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-乙基甲基乙酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、咪唑烷酮、1-甲基-2-咪唑烷酮、1-乙基-2-咪唑烷酮、1-烯丙基-3-甲基氯化咪唑、1-丁基-3-甲基氯化咪唑、1-乙基-3-甲基氯化咪唑,和它们的混合物。在一个优选的实施方案中,所述化合物为二甲基亚砜(DMSO)。

[0067] 在一个备选的实施方案中,至少一种化合物可为没有异氰酸酯反应性的任何化合物。优选,至少一种化合物可为不破坏强氢键的任何化合物。例如,至少一种化合物可为离子性液体。优选,至少一种化合物基本上不含有异氰酸酯反应性的任何化合物。优选,至少一种化合物基本上不含破坏强氢键的任何化合物。例如,至少一种化合物可基本上不含LiCl。

[0068] 在一个优选的实施方案中,至少一种化合物为无水的。优选,至少一种化合物为无水DMSO。在一个优选的实施方案中,在至少一种多糖、至少一种异氰酸酯和至少一种化合物中的水含量为至多0.5%重量,优选至多0.4%重量,更优选至多0.2%重量。

[0069] 在一个优选的实施方案中,步骤(a)之前是干燥多糖的步骤,优选在真空下。

[0070] 在一些实施方案中,该干燥步骤在40-100°C范围的温度,优选约60°C下进行。

[0071] 在一些实施方案中,该干燥步骤进行至少0.5小时,优选至少1小时,优选至少2小时,优选至少6小时,优选约12小时。

[0072] 在一个优选的实施方案中,在步骤(b)之前步骤(a)进行至少30分钟的时间段。优选,步骤(a)包括使至少一种多糖与至少一种化合物接触至少3小时,更优选至少2小时,更优选至少1小时。在一些实施方案中,步骤(a)包括使至少一种多糖与至少一种化合物接触0.5-24小时的时间范围,优选0.5-12小时,优选0.5-3小时。前述时间为至多50°C的温度的优选时间。对于较高的温度,步骤(a)可更短。优选在步骤(a)中时间和温度不导致完全溶解多糖。例如,在50°C-60°C的温度下,步骤(a)进行至多2小时的时间段,例如0.5-2小时。优选,在60°C-70°C的温度下,步骤(a)进行至多1小时的时间段,例如0.5-1小时。

[0073] 本发明的方法的步骤(b)包括使步骤(a)的产物与至少一种芳族异氰酸酯反应。例如,本发明的方法的步骤(b)包括使步骤(a)的产物与至少一种芳族异氰酸酯接触或混合。

[0074] 优选,与步骤(a)相同的至少一种化合物接触,进行步骤(b)。

[0075] 在一些实施方案中,步骤(b)包括使步骤(a)的产物与至少一种芳族异氰酸酯接触、混合和/或反应至少15分钟,更优选至少30分钟,更优选至少1小时,最优选约4小时。在一些实施方案中,步骤(b)包括使步骤(a)的产物与至少一种芳族异氰酸酯接触、混合和/或反应15分钟-24小时的时间范围,优选30分钟-12小时,更优选1-12小时。

[0076] 在一些实施方案中,在步骤(b)中的温度在25-125°C范围,更优选25-80°C,最优选25-50°C。

[0077] 在一个优选的实施方案中,将在步骤(b)中的混合物搅动,例如搅拌或振动。

[0078] 在一些实施方案中,步骤(b)包括将步骤(a)的产物与至少一种催化剂混合。优选,

催化剂为有机金属催化剂。在催化剂存在下,还可进行任何其它步骤。

[0079] 在一些实施方案中,催化剂为有机金属催化剂。在这些实施方案中,催化剂包含选自锡、铁、铅、铋、汞、钛、铪、锆,和它们的组合的元素。在某些实施方案中,催化剂包含锡催化剂。就本发明的目的而言,合适的锡催化剂可选自有机羧酸的锡(II)盐,例如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II)。在一个实施方案中,有机金属催化剂包含二月桂酸二丁锡,其为有机羧酸的二烷基锡(IV)盐。有机金属催化剂还可包含其它有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,例如二乙酸二丁锡、马来酸二丁锡和二乙酸二辛锡。就本发明的目的而言,合适的有机金属催化剂的具体实例为例如二月桂酸二丁锡,市售可得自Air Products and Chemicals, Inc, 商标为DABC0®。本发明的优选的催化剂为二月桂酸二丁锡、二乙酸二丁锡、二乙酸二辛锡和辛酸锡。

[0080] 其它合适的催化剂的非限制性实例可选自氯化铁(II);氯化锌;辛酸铅;三(二烷基氨基烷基)-s-六氢三嗪,包括三(N,N-二甲基氨基丙基)-s-六氢三嗪;四烷基氢氧化铵,包括四甲基氢氧化铵;碱金属氢氧化物,包括氢氧化钠和氢氧化钾;碱金属醇化物,包括甲醇钠和异丙醇钾;和具有10-20个碳原子和/或侧OH基团的长链脂肪酸的碱金属盐;三乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N-二甲基氨基丙基胺、N,N,N',N',N''-五甲基二亚丙基三胺、三(二甲基氨基丙基)胺、N,N-二甲基哌嗪、四甲基亚氨基-双(丙基胺)、二甲基苄基胺、三甲基胺、三乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、双(2-二甲基氨基-乙基)醚、N,N-二甲基环己基胺(DMCHA)、N,N,N',N',N''-五甲基二亚乙基三胺、1,2-二甲基咪唑、3-(二甲基氨基)丙基咪唑;N,N,N-二甲基氨基丙基六氢三嗪、乙酸钾、N,N,N-三甲基异丙基胺/甲酸盐,和它们的组合。应认识到催化剂组分可包括两种或更多种前述催化剂的任何组合。

[0081] 优选,催化剂以至少10 ppm的量存在,例如至少0.01%重量,例如至少0.20%重量,其中%重量基于异氰酸酯的总重量。

[0082] 在一些实施方案中,催化剂以至多5%重量存在,基于异氰酸酯的重量。

[0083] 在本发明的一些实施方案中,本发明的方法包括一个或多个另外的步骤,例如洗涤步骤、干燥步骤或冲洗(fushing)步骤。

[0084] 本发明的方法提供一种多糖衍生物,所述衍生物包含至少一种多糖与至少一种芳族异氰酸酯的反应产物,其中所述至少一种多糖优选聚合度为至少5,并且通过XRD测量,多糖衍生物优选结晶度指数(CI)为至少5%。

[0085] 本文使用的术语“多糖衍生物”、“改性多糖”和“官能化的多糖”同义,并且可互换使用,指异氰酸酯官能化的多糖。通过加入、反应、接触或混合不同的组分,可得到反应产物。

[0086] 根据一个实施方案,通过本发明的方法得到的多糖衍生物包含多糖骨架和一个或多个经由氨基甲酸酯-O-C(=O)-NH-键与多糖骨架连接的侧基基团。这样的氨基甲酸酯键可通过游离的异氰酸酯-N=C=O基团与多糖骨架的羟基的反应而形成。

[0087] 根据另一个实施方案,通过本发明的方法得到的多糖衍生物包含多糖骨架和一个或多个经由尿素-NH-C(=O)-NH-键与多糖骨架连接的侧基基团。这样的尿素键可通过游离的异氰酸酯-N=C=O基团与多糖骨架的胺基的反应而形成。

[0088] 根据又一个实施方案,通过本发明的方法得到的多糖衍生物包含多糖骨架和一个

或多个经由脲基甲酸酯-NH-C(=O)-N(-C(=O)-O-)-键与多糖骨架连接的侧基基团。这样的脲基甲酸酯键可通过游离的异氰酸酯-N=C=0基团与多糖骨架的氨基甲酸酯基的反应而形成。

[0089] 根据又一个实施方案,通过本发明的方法得到的多糖衍生物包含多糖骨架和一个或多个经由缩二脲-NH-C(=O)-N(-C(=O)-NH-)-键与多糖骨架连接的侧基基团。这样的缩二脲键可通过游离的异氰酸酯-N=C=0基团与多糖骨架的尿素基团的反应而形成。

[0090] 优选一个或多个侧基基团包含至少一个游离的异氰酸酯-N=C=0基团,其可用于进一步官能化。优选,多糖骨架的聚合度为至少5。优选,通过XRD测量,多糖衍生物的结晶度指数CI为至少5%。

[0091] 根据DIN 53185测量,多糖衍生物的NCO含量可在0%-10%范围。在一些实施方案中,多糖衍生物的NCO含量为至少0.2%,例如,NCO含量可在0.2%-5.0%范围,例如0.2%-3.0%。

[0092] 本文使用的术语“多糖”指包含至少5个通过糖苷键结合在一起的单体糖亚单位的化合物。

[0093] 优选,至少一种多糖的聚合度为至少10,更优选至少20,更优选至少50,例如至少100,例如至少150,例如至少200,例如至少500。

[0094] 至少一种多糖可为天然或合成的。至少一种多糖可为粗品或纯化的。至少一种多糖可为原始的或(部分)预衍生化的或改性的。至少一种多糖可为直链、支链或环状的。至少一种多糖可为同聚多糖(也称为同多糖)或杂多糖(也称为杂聚糖)。

[0095] 优选,至少一种多糖为基于己糖的,即,至少一种多糖包含至少一个己糖亚单位。优选至少一种多糖包含至少50%重量的己糖亚单位,基于多糖的总重量,更优选至少75%重量,更优选至少90%重量。优选至少一种多糖为基于环状己糖的。

[0096] 在一个优选的实施方案中,至少一种多糖包含至少一个葡萄糖亚单位。优选至少一种多糖包含至少50%重量的葡萄糖亚单位,基于多糖的总重量,更优选至少75%重量,更优选至少90%重量。葡萄糖亚单位可为改性葡萄糖亚单位,例如氨基-葡萄糖亚单位,在C2或C3位置上具有取代基。

[0097] 在一些实施方案中,至少一种多糖选自:纤维素化合物;淀粉(例如直链淀粉或支链淀粉或它们的混合物);琼脂糖;藻酸;多糖酸(alguronic acid); α -葡聚糖;支链淀粉;直链淀粉;阿拉伯糖基本聚糖; β -葡聚糖;愈创葡聚糖;capsulan;角叉藻聚糖;纤维糊精;动物纤维素;甲壳质;壳聚糖;金藻昆布多糖;凝胶多糖;环糊精;DEAE-琼脂糖凝胶;右旋糖苷;糊精; α -环糊精;聚蔗糖;果聚糖;岩藻依聚糖;半乳糖葡萄糖甘露聚糖;半乳糖甘露聚糖;胞外多糖胶;葡聚糖;葡甘露聚糖;糖衣;糖原;半纤维素;羟丙甲纤维素;艾考糊精;开菲尔多糖(kefir);昆布多糖;蘑菇多糖;左聚糖;地衣淀粉;麦芽糖糊精;混合键合葡聚糖(mixed-linkage glucan);粘液;天然胶;氧化的纤维素;眼虫糖;果胶酸;果胶;五淀粉;平菇-D-葡聚糖(pleuran);聚右旋糖;多糖肽;紫菜聚糖;支链淀粉;裂殖菌素;琼脂糖凝胶;海葱糖;西佐喃;sugammadex;韦兰胶(welan gum);黄原胶;木聚糖;木糖葡萄糖(xyloglucan);酵母聚糖;葡萄糖氨基聚糖类例如葡萄糖氨基聚糖、软骨素、硫酸软骨素、硫酸皮肤素、硫酸乙酰肝素、肝素、类肝素、透明质烷(hyaluronan)、硫酸角质素、瑞蓝(restylene)、透明质酸钠和硫代硫酸盐;和它们的混合物。在优选的实施方案中,至少一种多糖选自纤维素化合物和淀粉。

[0098] 在一个实施方案中,至少一种多糖为选自以下的淀粉:玉米淀粉、直链淀粉、乙酰化的二淀粉己二酸酯、高直链淀粉玉米、支链淀粉、环糊精、糊精、双醛淀粉、日本猪牙(*erythronium japonicum*)、高-果糖玉米糖浆、氢化淀粉水解产物、羟乙基淀粉、磷酸羟丙基二淀粉、麦芽糖醇、麦芽糖糊精、麦芽糖、五淀粉、磷酸化的磷酸二淀粉、马铃薯淀粉、淀粉、蜡状玉米、蜡状马铃薯淀粉,和它们的混合物。

[0099] 在一个实施方案中,至少一种多糖为选自以下的纤维素化合物:纤维素、纳米纤维素、刺绣丝线(*art silk*)、细菌纤维素、竹纤维、羧甲基纤维素、纤维糊精、玻璃纸、赛璐珞、乙酸纤维素、乙酸邻苯二甲酸纤维素、三乙酸纤维素、纤维小体(*cellulosome*)、棉、交联羧甲纤维素钠、*crystalate*、二乙基(*ciethyl*)氨基乙基纤维素、溶解浆、乙基羟乙基纤维素(*ethulose*)、乙基纤维素、*fique*、羟乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙甲纤维素、莱赛尔(*lyocell*)、丝光处理的浆、甲基纤维素、微生物纤维素、微晶纤维素、莫代尔(纺织品)、硝基纤维素、硝化纤维素塑料、类珍珠(*pearloid*)、浆、纸、人造纤维、磷酸纤维素钠、皮马棉(*supima*)、粘胶、硫化的纤维、木材纤维,和它们的混合物。

[0100] 在一个优选的实施方案中,多糖为纤维素或淀粉。本文使用的术语“纤维素”指包含几百至上万个 $\beta(1\rightarrow4)$ 连接的D-葡萄糖单元的直链的多糖。

[0101] 通过本发明的方法得到的多糖衍生物包含至少一种多糖与至少一种芳族异氰酸酯的反应产物。

[0102] 本文使用的术语异氰酸酯包含包含至少一个异氰酸酯-N=C=O基团的任何化合物,从而异氰酸酯基团可为封端基团。优选,异氰酸酯基团为封端基团。异氰酸酯化合物优选为多异氰酸酯化合物。使用的合适的多异氰酸酯可为芳脂族和/或芳族多异氰酸酯,通常为R-(NCO)_x类型,其中x为至少1,优选至少2,并且R为芳族或组合的芳族/脂族基团。R的实例为二苯基甲烷、甲苯或提供类似的多异氰酸酯的基团。

[0103] 在一个优选的实施方案中,异氰酸酯为多异氰酸酯。由于被多异氰酸酯部分表面交联(纤维素链之间的股内和股间交联),纤维素基材的主体可被保护免于进一步衍生化。采用这种方式,纤维素骨架的结晶、刚性性质可被保存用于其中需要纤维素的整体性质的进一步应用(例如用于复合材料)。游离的异氰酸酯基团也可用于进一步官能化或衍生化。多异氰酸酯的游离的异氰酸酯基团也可三聚,以形成异氰脲酸酯基团。

[0104] 在一个优选的实施方案中,至少一种异氰酸酯为选自以下的多异氰酸酯:其2,4'-、2,2'-和4,4'-异构体形式的亚甲基二苯基二异氰酸酯和它们的混合物、亚甲基二苯基二异氰酸酯及其低聚物的混合物或它们具有氨基甲酸酯、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯(*allophonate*)、缩二脲、脲酮亚胺(*uretonimine*)、异氰酸酯二聚体和/或亚氨基~~噁~~二嗪二酮基团的衍生物和它们的混合物;甲苯二异氰酸酯及其异构体混合物;四甲基二甲苯二异氰酸酯;1,5-萘二异氰酸酯;对亚苯基二异氰酸酯;联甲苯胺二异氰酸酯;或这些有机多异氰酸酯的混合物,和一种或多种这些有机多异氰酸酯与以下物质的混合物:2,4'-、2,2'-和4,4'-异构体形式的亚甲基二苯基二异氰酸酯和它们的混合物、亚甲基二苯基二异氰酸酯及其低聚物的混合物。

[0105] 在一个实施方案中,至少一种异氰酸酯为多异氰酸酯(例如以上描述的多异氰酸酯)与以下组分的反应产物:此类组分含有形成聚合的多异氰酸酯或所谓的预聚物的异氰酸酯-反应性氢原子。预聚物可通常通过多异氰酸酯与异氰酸酯反应性组分反应而制备,该

异氰酸酯反应性组分通常为含有异氰酸酯-反应性氢原子的组分,例如羟基封端的聚醚(聚醚多元醇)、羟基封端的聚碳酸酯或它们的混合物和羟基封端的聚酯(聚酯多元醇)。合适的聚醚多元醇的非限制性实例优选为衍生自共具有2-15个碳原子的二醇或多元醇的聚醚多元醇,优选与包含具有2-6个碳原子的氧化烯(通常为环氧乙烷或环氧丙烷或它们的混合物)的醚反应的烷二醇或二醇,优选官能度为至少2,例如2-6。羟基官能的聚醚可通过首先丙二醇与环氧丙烷反应,随后与环氧乙烷反应而产生。由环氧乙烷得到的伯羟基比仲羟基更具反应性,因此为优选的。有用的工业聚醚多元醇包括包含与乙二醇反应的环氧乙烷的聚(乙二醇)、包含与丙二醇反应的环氧丙烷的聚(丙二醇)、包含与四氢呋喃(THF)反应的水的聚(丁二醇)(PTMG)。聚醚多元醇还可包括氧化烯的聚酰胺加合物,并且可包括,例如,包含乙二胺和环氧丙烷的反应产物的乙二胺加合物,包含二亚乙基三胺与环氧丙烷的反应产物的二亚乙基三胺加合物,和类似的聚酰胺类型的聚醚多元醇。共聚醚也可用于本发明。典型的共聚醚包括甘油和环氧乙烷或甘油和环氧丙烷的反应产物。各种聚醚中间体通常数均分子量(M_n)(通过末端官能团的测定测得,为平均分子量)为约200-约10000,期望为约200-约5000,优选约200-约3000。根据实施方案,聚醚多元醇为E0-末端的聚醚多元醇。合适的E0-末端的聚醚多元醇包含具有结构I-[R-(CH₂CH₂O)_pH]_x的聚醚多元醇,其中x为等于或大于1的整数,p为1-100的数字,I为引发剂,R表示一系列环氧化物,(CH₂CH₂O)_pH基团经由醚键与R结合。引发剂I可为醇、胺、多元醇、聚胺或包含一个或多个醇基团和一个或多个胺基团的组分。

[0106] 在一个优选的实施方案中,异氰酸酯包含MDI。优选,MDI为其2,4'-,2,2'-和4,4'-异构体和它们的混合物形式,或二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)及其低聚物的混合物形式。在一些实施方案中,MDI为其2,4'和4,4'-异构体和它们的混合物形式,或这些二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)及其低聚物的混合物形式。在一些实施方案中,MDI为其2,4'异构体形式,或2,4'异构体及其低聚物的混合物形式。比起使用纯的4,4'-MDI,使用含有2,4'-MDI的异氰酸酯部分抑制两个纤维素链之间的交联,使用纯的4,4'-MDI导致更多的交联。因此,通过选择初始MDI类型,可修改侧基异氰酸酯的量和交联程度。优选,至少一种异氰酸酯为2,4'-或4,4'-MDI的混合物。在一些实施方案中,多异氰酸酯包含聚合的多异氰酸酯。在一些实施方案中,多异氰酸酯包含高官能度聚合的多异氰酸酯,其中官能度为至少2.5,优选至少2.7。本文使用的术语“官能度”指每分子异氰酸酯基团的平均数,对存在于异氰酸酯中的统计相关的分子数量取平均。

[0107] 在一些实施方案中,至少一种异氰酸酯包含聚合的亚甲基二苯基二异氰酸酯。

[0108] 聚合的亚甲基二苯基二异氰酸酯可为纯的MDI(2,4'-,2,2'-和4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯)及其高级同系物的任何混合物。

[0109] 通过本发明的方法得到的多糖衍生物可用于填料、纤维、包装、膜、泡沫、复合材料、粘合剂、涂层、纺织品、密封剂、流变改性剂、油漆、层析法填充(固相)等。例如,多糖衍生物可用于填料(作为颗粒)、纤维或纺织品。

[0110] 在一个优选的实施方案中,多糖衍生物为颗粒形式,其中所述颗粒具有其中D50为至多1.0 mm的粒度分布,优选至多200微米,更优选至多100微米,在最优选的实施方案中,为至多50微米,其中D50定义为其中50%重量的颗粒的尺寸低于D50的粒度。例如,D50(和/D90或D95)可通过筛分、通过BET表面测量或通过激光衍射分析来测量,例如根据标准ISO

13320:2009。

[0111] 在一个优选的实施方案中,多糖衍生物为纱或纤维形式,其中线性质量密度为至多2000旦尼尔,优选5-2000旦尼尔,优选5-500旦尼尔,在最优选的实施方案中,为5-200旦尼尔。

[0112] 在一个优选的实施方案中,多糖衍生物为纺织品或织物形式,其中所述纺织品或织物可为织造或非织造的。

[0113] 通过XRD测量,多糖衍生物的结晶度优选为至少5%。优选,通过XRD测量,多糖衍生物的结晶度为至少10%,优选至少20%,优选至少30%。至少一种多糖的结晶度指数(CI)可为至少10%,例如至少20%,例如至少30%,例如至少40%,例如至少50%,例如至少60%,例如至少70%,例如至少80%。

[0114] 在一个实施方案中,至少一种多糖为纤维素,并且通过XRD测量,多糖衍生物的结晶度为至少10%,优选至少20%,优选至少30%,优选至少40%,优选至少50%,优选至少60%。

[0115] 在一个实施方案中,至少一种多糖为淀粉,并且通过XRD测量,多糖衍生物的结晶度为至少5%,优选至少10%,优选至少15%,优选至少20%。

[0116] 在一些实施方案中,多糖衍生物的结晶度指数为至少一种多糖的结晶度指数的至少50%,优选至少60%,优选至少70%,优选至少80%。

[0117] 通过本发明的方法得到的多糖衍生物可进一步反应成为预聚物。预聚物可通常通过多糖衍生物与异氰酸酯反应性组分反应而制备,异氰酸酯反应性组分通常为含有异氰酸酯-反应性氢原子的组分,例如羟基封端的聚醚(聚醚多元醇)、羟基封端的聚碳酸酯或它们的混合物和羟基封端的聚酯(聚酯多元醇)。

实施例

[0118] 以下描述的实施例说明根据本发明的实施方案的方法和多糖衍生物的性质。除非另外指示,否则在以下实施例以及整个说明书中,所有份和所有百分数分别为重量份或重量百分数。

[0119] 方法

[0120] 以下方法用于实施例:

[0121] FT-IR分析(在ATR模式中)用于鉴定氨基甲酸酯拉伸模式和异氰酸酯拉伸模式。

[0122] 根据DIN 53185,通过滴定,测定多糖衍生物的NCO含量。

[0123] 通过以下描述的XRD分析测量结晶度指数(CI):

[0124] 使用在45 kV和36 mA下产生的CuK α 辐射,通过X-射线衍射测量结晶度。CuK α 辐射由K α 1 (0.15406 nm) 和K α 2 (0.15444 nm) 组分组成。

[0125] 对于实施例1(和对比实施例2-3)的基于纤维素的衍生物,在减去不使用纤维素测量的背景信号之后,由结晶峰的强度(I002-IAM)和总强度(I002)之间的高度比计算CI。Avicel PH-101的X-射线衍射光谱在图1中给出。

[0126] 对于实施例4(和对比实施例5)的基于淀粉的衍生物,通过在衍射图的主要最小量之下拟合光滑曲线(参见线i),使结晶度定量。取在光滑曲线之上的面积相应于结晶部分。取上面的面积与总衍射面积的比率作为结晶度的程度。淀粉的X-射线衍射光谱在图2中给出。

[0127] 实施例1

[0128] 将微晶纤维素(Avicel®)在60℃下真空干燥12小时,在反应烧瓶中称重。加入无水二甲基亚砜(DMSO),将混合物(20重量%微晶纤维素)在室温下搅拌1小时。将异氰酸酯(50% 4,4'-MDI和50% 2,4'-MDI的混合物)加入到反应烧瓶中,同时用氮气覆盖,在室温下剧烈搅拌(1.05 mol MDI/mol OH),保持1小时。滤除多糖衍生物,用无水乙腈洗涤。随后将多糖衍生物真空干燥,并且填充至用氮气吹扫的容器中。

[0129] 衍生物的FT-IR分析在1730 cm⁻¹呈现氨基甲酸酯拉伸,和在2275 cm⁻¹呈现异氰酸酯拉伸。

[0130] 多糖衍生物的NCO含量为NCOv=1.7 +/-0.1 w%。

[0131] 测量净微晶Avicel®和多糖衍生物的结晶度指数(CI)。纤维素的CI为85%,在该实施例中制备的多糖衍生物的CI为82%。这显示用于制备多糖衍生物的该方法对多糖的主体结晶度和相关的整体性质具有有限的影响。

[0132] 对比实施例2

[0133] 将微晶纤维素(Avicel®)在60℃下真空干燥12小时,在反应烧瓶中称重。将异氰酸酯(50% 4,4'-MDI和50% 2,4'-MDI的混合物)加入到反应烧瓶中,同时用氮气覆盖,在室温下剧烈搅拌(1.05 mol MDI/mol OH),保持1小时。滤除材料,用无水乙腈洗涤。随后将材料真空干燥,并且填充至用氮气吹扫的容器中。

[0134] NCO含量为NCOv=0.1 w%。FT-IR分析(在ATR模式中)呈现与纤维素参比光谱相同的光谱,显示使用对比实施例的方法纤维素未衍生化。

[0135] 对比实施例3

[0136] 将微晶纤维素(Avicel®)在60℃下真空干燥12小时,在反应烧瓶中称重。通过向反应烧瓶中加入在1,3-二甲基-2-咪唑烷酮中的4重量%氯化锂,并且将混合物在140℃下加热1小时,同时用氮气覆盖,剧烈搅拌,制备微晶纤维素的1重量%溶液。溶解后,让混合物冷却至室温。将异氰酸酯(50% 4,4'-MDI和50% 2,4'-MDI的混合物)加入到反应烧瓶中,同时用氮气覆盖,剧烈搅拌(1.05 mol MDI/mol OH)。反应混合物即刻胶凝化,得到脆的材料。该材料用无水乙腈洗涤。随后将材料真空干燥,并且填充至用氮气吹扫的容器中。材料的XRD分析指示完全无定形结构,没有任何残余的结晶信号(CI=0 %)。

[0137] 实施例4

[0138] 将玉米淀粉(Sigma-Aldrich)在80℃下真空干燥6小时,在反应烧瓶中称重。加入无水DMSO,将混合物(10重量%玉米淀粉)在室温下搅拌1小时。将异氰酸酯(50% 4,4'-MDI和50% 2,4'-MDI的混合物)加入到反应烧瓶中,同时用氮气覆盖,在室温下剧烈搅拌(1.05 mol MDI/mol OH),保持1小时。滤除多糖衍生物,用无水乙腈洗涤。随后将材料真空干燥,并且填充至用氮气吹扫的容器中。

[0139] 多糖衍生物的FT-IR分析在1730 cm⁻¹呈现氨基甲酸酯拉伸,和在2275 cm⁻¹呈现异氰酸酯拉伸。

[0140] 测量净半结晶玉米淀粉和多糖衍生物的结晶度指数(CI)。半结晶玉米淀粉的CI为30 %,改性后,CI为30%。这显示用于制备淀粉衍生物的该方法对玉米淀粉的主体结晶度和相关的整体性质具有有限的影响。

[0141] 对比实施例5

[0142] 将玉米淀粉在80°C下真空干燥6小时,在反应烧瓶中称重。通过向反应烧瓶中加入DMSO,并且将混合物加热至75°C,保持1小时,同时用氮气覆盖,剧烈搅拌,制备玉米淀粉的10重量%溶液。将该溶液加入到异氰酸酯(50% 4,4'-MDI和50% 2,4'-MDI的混合物)中,同时用氮气覆盖,在室温下剧烈搅拌(1 mol MDI/mol OH)。过滤淀粉,用无水乙腈洗涤。随后将材料真空干燥,并且填充至用氮气吹扫的容器中。XRD分析指示完全无定形结构,没有任何残余的结晶信号(CI=0 %)。

[0143] 多糖衍生物的FT-IR分析在1730 cm⁻¹呈现氨基甲酸酯拉伸,和在2275 cm⁻¹呈现异氰酸酯拉伸。

[0144] 对比实施例6

[0145] 将D-葡萄糖在60°C下真空干燥12小时,在反应烧瓶中称重。将4,4'-MDI (1.05 mol MDI/mol OH)加入到反应烧瓶中,同时用氮气覆盖,将混合物加热至高达200°C,保持2小时。随后,经12小时时间段让混合物缓慢冷却至室温。随后将所得到的材料研磨为细粉末,在干燥的KBr中分散,记录IR光谱(透射模式)。

[0146] IR显示NCO官能度巨大消耗(失去在2275 cm⁻¹的吸收带)。然而,没有观察到在1730 cm⁻¹的氨基甲酸酯峰,指示NCO的失去不是由于与葡萄糖的OH基团反应。然而看到尿素形成。加热和MDI驱动产生纤维二糖的葡萄糖的脱水缩合,并且释放的水与MDI反应,以产生尿素。

[0147] 应用实施例

[0148] 以下实施例证明根据本发明制备的多糖衍生物当分散后与聚氨酯(PU)组分更加相容。此外,显示结晶度的保持给予PU系统改善的性质。

[0149] 实施例7

[0150] 通过高剪切叶片混合(3000 rpm,4小时),在SUPRASEC S2020(富含脲酮亚胺的MDI)中分散在实施例1中制备的多糖衍生物,得到10重量%分散体。观察到稳定的分散体,24小时后,显示没有引人注意的沉降。

[0151] 对比实施例8

[0152] 通过高剪切叶片混合(3000 rpm,4小时),在SUPRASEC S2020(富含脲酮亚胺的MDI)中分散微晶纤维素(Neat Avicel),得到10重量%分散体。该分散体显示差的稳定性,2小时后观察到完全沉降。

[0153] 实施例9

[0154] 通过高剪切叶片混合(3000 rpm,4小时),在SUPRASEC S2144(MDI预聚物)中分散在实施例1中制备的多糖衍生物,得到10重量%分散体。将材料倒入模具中,在室温下通过水分固化2天。根据DIN 53504,在室温下,以50 mm/分钟从哑铃状物测量拉伸强度。结果示于表1。

[0155] 表1

[0156]

PU	多糖	结晶性多糖(%)	断裂应力(MPa)
S2144	-	-	17.6
S2144	实施例1	83	26.9

[0157] 实施例10

[0158] 通过高剪切叶片混合(3000 rpm,4小时),在SUPRASEC S2144(MDI预聚物)中分散

在实施例4和对比实施例5 (对比实施例5) 中制备的多糖衍生物, 得到10重量%分散体。将材料倒入模具中, 在室温下通过水分固化2天。根据DIN 53504, 在室温下, 以50 mm/分钟在哑铃状物上测量拉伸强度。结果示于表2。

[0159] 表2

[0160]

PU	多糖	结晶性多糖 (%)	断裂应力 (MPa)
S2144	-	-	17.6
S2144	玉米淀粉	30	16.0
S2144	对比实施例5	0	6.5
S2144	实施例4	30	23.6

[0161] 这些结果证明, 对于得到改善性质的衍生化多糖来讲, 用异氰酸酯衍生化和结晶度二者为重要的要求。

[0162] 应理解的是, 虽然已讨论优选的实施方案用于提供本发明的实施方案, 但是可以进行各种修改或变化, 而不会偏离本发明的范围和精神。

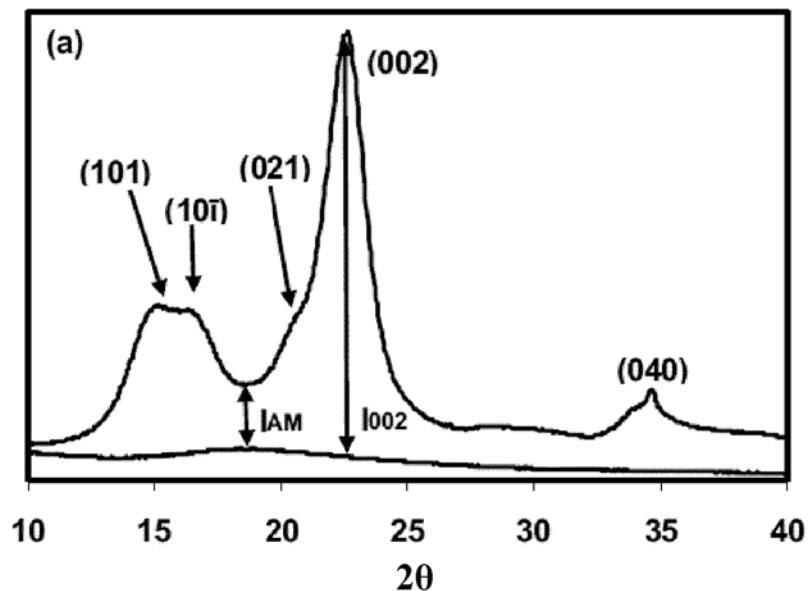


图 1

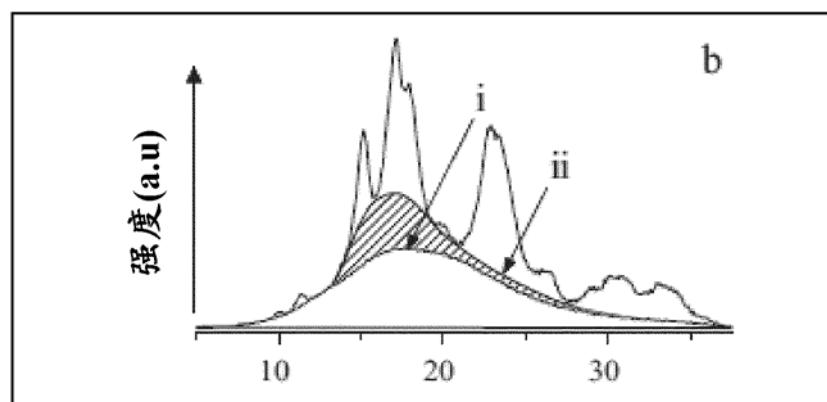


图 2