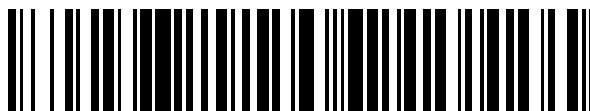


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 623**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2008** **E 08703144 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014** **EP 2103644**

54 Título: **Partículas finas de celulosa y dispersión líquida o sólida de las mismas**

30 Prioridad:

12.01.2007 JP 2007004606

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.05.2014

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI FIBERS CORPORATION (100.0%)
3-23 Nakanoshima 3-chome Kita-ku Osaka-shi
Osaka 530-8205, JP**

72 Inventor/es:

**SHIOMI, YOSHIYUKI y
MIMURA, NOBUYUKI**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 458 623 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Partículas finas de celulosa y dispersión líquida o sólida de las mismas

5 Sector técnico

La presente invención se refiere a partículas finas de celulosa de forma esférica, y a una dispersión líquida o sólida de las mismas.

10 Antecedentes de la técnica

Las partículas finas que comprenden un polímero se utilizan en diversos sectores, haciendo uso de sus rasgos característicos. Los rasgos característicos incluyen: diámetro de partículas, resistencia mecánica, distribución de tamaño de partículas, forma, grado de agregación y similares, y las partículas finas se utilizan mediante la optimización de estos rasgos característicos según el uso.

15 Al hacerse menor el diámetro de partículas de las partículas finas, su área de superficie específica se incrementa y afecta en gran medida los rasgos característicos de las partículas finas. Sobre todo, las partículas finas que tienen un diámetro de partículas de 1000 nm o menos supuestamente exhiben rasgos característicos totalmente diferentes de los de una partícula fina de más de 1000 nm, y se están haciendo intentos de hacer micropartículas de partículas finas de diversos materiales.

20 La resistencia mecánica de las partículas finas afecta su durabilidad y se rige por el grado de polimerización, peso molecular, estructura y similares del polímero constituyente. La resistencia mecánica es preferentemente tan alta como sea posible o tiene un valor óptimo para algunos usos. Sin embargo, las partículas finas que tienen baja resistencia mecánica están limitadas en gran medida en su utilización y, por lo tanto, generalmente se requiere que las partículas finas tengan un cierto nivel de resistencia mecánica.

30 La distribución del tamaño de partículas de las partículas finas puede ser considerada como la variación en los rasgos característicos de las partículas finas, porque los rasgos característicos de las partículas finas se ven muy afectados por el diámetro de partículas. Por lo tanto, se desean partículas finas con una mayor uniformidad del diámetro de partículas, excepto para algunos casos.

35 Las partículas finas se preparan de diversas formas según la utilización y pueden adoptar diversas formas, tales como esféricas, planas, porosas e indefinidas, y se desean partículas finas que tienen una forma adecuada para el propósito.

40 Además, la agregación de las partículas finas entre sí provoca un gran cambio en el diámetro y forma de las partículas. La agregación incluye la agregación ligera reversible redispersable y la agregación fuerte irreversible. Sin embargo, en general, se desean partículas finas que causan menos agregación.

45 Aunque la combinación de estos rasgos característicos y sus usos específicos son de gran variedad, los ejemplos de los mismos incluyen un agente que imparte deslizamiento, un tóner, un agente de mateado para pinturas, un aditivo para la difusión de la luz, un material antibloqueo para medios de envasado, una carga aislante, un agente de nucleación cristalina, un agente de carga para cromatografía, un abrasivo, y otros diversos aditivos. Además, recientemente también están aumentando usos, tales como portadores para reactivos de inmunodiagnóstico, espaciadores para pantallas de cristal líquido, partículas estándar para la calibración de analizadores, partículas estándar para los ensayos de película porosa, o similares.

50 En particular, se requiere que las partículas utilizadas como portadoras para reactivos de inmunodiagnóstico, espaciadores para pantallas de cristal líquido, partículas estándar para la calibración de analizadores, partículas estándar para ensayos de película porosa, o similares tengan un diámetro de partículas pequeño, resistencia mecánica suficientemente alta, tamaño de partículas uniforme, alta esfericidad, y menos agregación de las partículas entre sí. Las partículas finas que tienen dichos rasgos característicos se conocen como partículas finas monodispersas y se preparan por un método tal como polimerización en emulsión, polimerización en dispersión, polimerización por siembra y polimerización en suspensión. En cuanto al material, las partículas de poliestireno se utilizan ampliamente.

60 Sin embargo, el poliestireno es hidrófobo y muestra mala estabilidad de la dispersión en agua y presenta el problema de cambio en el diámetro de partículas debido a la agregación, o precipitación. Por consiguiente, en el caso de la dispersión líquida en agua, es necesaria la adición de un estabilizador de dispersión tal como un tensioactivo, o un tratamiento de superficie para mejorar la hidrofiliidad. Además, el poliestireno es un material que tiene muy alta solubilidad en un disolvente orgánico y que tiene un punto de fusión muy bajo y, por lo tanto, es desventajoso porque, por ejemplo, se disuelve o se hincha en diversos disolventes orgánicos o no puede ser
65 utilizado en un entorno donde se genera calor.

Más específicamente, se señalan los siguientes problemas.

(1) En el caso de su utilización como portador para reactivos de inmunodiagnóstico, se produce adsorción no específica debido a la presencia de un tensioactivo y surge un error de medición.

(2) En el caso de su utilización como portador para reactivos de inmunodiagnóstico, las partículas finas adheridas a la celda de medición no fluyen fácilmente por lavado con agua debido a la hidrofobicidad y surge un error de medición como resultado de turbidez blanca en la celda de medición.

(3) En el caso de su utilización como partículas estándar para pruebas de película porosa, las partículas finas adheridas a la película porosa no fluyen fácilmente cuando se lavan con agua, debido a la hidrofobicidad y surge un error de medición como resultado del cambio en la velocidad de bloqueo de las partículas causado por la adsorción en lugar de la filtración prevista.

(4) En el caso de su utilización como partículas estándar para los ensayos de película porosa, el tipo de disolvente orgánico que se puede utilizar como líquido para la filtración es limitado debido a que las partículas finas se disuelven o se hinchan en muchos disolventes orgánicos.

(5) En el caso de su utilización como un material añadido al moldeo de otro material, el medio de dispersión está limitado debido a que las partículas finas se disuelven o se hinchan en muchos disolventes orgánicos.

Por otro lado, la celulosa tiene diversos rasgos característicos que no se encuentran en un polímero sintético, tal como poliestireno. Se incluyen entre los ejemplos específicos de rasgos característicos: (1) relativamente estable químicamente y difícil de disolver, (2) resistente al calor y no soluble incluso a temperaturas altas, (3) un polímero anfipático que tiene tanto hidrofiliidad y lipofiliidad, (4) derivado de producto natural y considerada como inocua para los humanos, (5) capacidad de conformación y capacidad de formación, (6) causa menor interacción con una sustancia tal como una proteína y no causa ninguna adsorción, (7) tiene muchos grupos hidroxilo y permite fácil modificación química, (8) se quema de forma fácil y no genera sustancias nocivas, y (9) un polímero biodegradable y considerado como respetuoso con el medio ambiente.

Las partículas finas de celulosa se aplican a diversas utilidades, haciendo uso de los rasgos característicos de los puntos (1) a (9) anteriores. Aunque las utilidades específicas son de una gran variedad, se incluyen entre los ejemplos de las mismas aplicaciones en muchos sectores, tales como material de llenado para diferentes columnas de fraccionamiento, soportes de enzimas, portador de cultivo de microorganismos, portador de cultivo celular, medio de filtración, adsorbente, excipiente de medicamentos, disgregante de medicamentos, extensor de medicamentos, sustrato de crecimiento de partículas, espesante de alimentos, agente que imparte tixotropía, estabilizador de dispersión, extensor de plástico, carga, base de fundación de cosméticos, modificador de pinturas exteriores, agente de recubrimiento, agente de moldeo para la producción de catalizadores por el método de cocción, material de paredes de fibra, e ingrediente de mezclado para papel de copias sensible a la presión. Además, es conocido que cuando se conforman en una dispersión líquida, las partículas finas de celulosa actúan únicamente con el medio de dispersión y ejercen un efecto peculiar sobre el comportamiento de la dispersión líquida. Además, un derivado de celulosa obtenido por la reacción química de un grupo hidroxilo de la celulosa también se aplica de manera similar a diversas utilidades.

Las partículas finas de celulosa que tienen varios rasgos característicos se han utilizado hasta ahora según las utilidades descritas anteriormente, y las partículas finas de celulosa incluyen, por ejemplo, partículas finas de celulosa obtenidas mediante pulverización física o pulverización química y partículas finas de celulosa obtenidas mediante disolución, formación de gotitas de celulosa, y coagulación-regeneración.

Entre los ejemplos de las partículas finas de celulosa anteriores se incluyen los descritos en los documentos de patente 1, 2 y 3. Sin embargo, los métodos descritos en estas publicaciones de patente describen la pulverización de ruptura al azar de un polímero que tiene una unidad estructural grande, y la celulosa obtenida, en la mayoría de los casos, es una partícula similar a una barra o fibrosa que tiene una relación L/D grande (D: diámetro de partículas, L: longitud de la partícula), que no puede decirse que es una partícula fina. La forma de la misma, por supuesto, no es uniforme. En algunos informes, se obtiene una partícula fina que tiene un diámetro de partículas pequeño, hasta cierto punto, pero la reducción en el grado de polimerización promedio de la celulosa está implicada para hacer pequeño el diámetro de partículas. En otras palabras, en estas partículas finas de celulosa, el diámetro de partículas pequeño y el alto grado de polimerización promedio están en una relación inversamente proporcional. Además, en la hidrólisis general, la microparticulación tiene un límite derivado del nivel del grado de polimerización de la celulosa y es muy difícil obtener partículas finas de celulosa que tienen un diámetro de partículas de 1000 nm o menos. En el método del documento de patente 3, las partículas finas de celulosa de forma esférica que tienen un diámetro de partículas de 20 a 100 nm se pueden obtener con éxito por hidrólisis de celulosa regenerada. Sin embargo, teniendo en cuenta las condiciones de la hidrólisis descritas en los Ejemplos, el grado de polimerización promedio de las partículas de celulosa obtenidas aparentemente disminuye hasta aproximadamente 50, que es el nivel del grado de polimerización de la celulosa regenerada.

Se incluyen entre los ejemplos de las partículas finas de celulosa las descritas en los documentos de patentes 4 y 5. En estas publicaciones de patentes, se ha informado de partículas finas de celulosa que tienen alta esfericidad.

Este método no requiere disminuir el grado de polimerización promedio de la celulosa, y se esperan partículas finas de celulosa que tienen un mayor grado de polimerización promedio de las obtenidas mediante hidrólisis. Sin embargo, se emplea fuerza mecánica tal como agitación o cizallamiento para la formación de finas gotitas a partir de una solución de celulosa preparada mediante la disolución de celulosa, y es muy difícil de obtener partículas finas de celulosa que tienen un diámetro de partículas de 1000 nm o menos. Incluso si se puede formar una gotita fina en cierta medida mediante la utilización de un aparato de cizallamiento tal como un homogeneizador de presión ultraalta, dado que la celulosa necesita ser disuelta en un disolvente, la concentración de celulosa en la gotita fina tiene un límite superior, y las partículas finas de celulosa obtenidas del mismo tienen una densidad aparente baja y sufren problemas con la resistencia, forma y similares. Además, las partículas finas obtenidas por dicho método tienen la posibilidad de que, por ejemplo, el tamaño del diámetro de partículas no es uniforme o puede permanecer un tensioactivo, componente de sal inorgánica o similar, añadido en el momento de la formación de las gotitas finas.

En cuanto al método para resolver estos problemas, es conocido un método que utiliza la separación de microfases que se describe en el documento de patente 6. En este método, se prepara una fase espesa de celulosa en partículas mediante la disolución de la celulosa en un disolvente apropiado y que provoca una separación de microfases, y partículas finas de celulosa se obtienen mediante la realización de la coagulación-regeneración. La separación de microfases es un método empleado generalmente como método de preparación de una película porosa formada por partículas conectadas, en la que las partículas primarias producidas por una separación de fases crecen juntas dentro de una partícula secundaria más grande y las partículas secundarias están conectadas entre sí para formar una película porosa. En el documento de patente 6, este principio se aplica a la preparación de partículas finas, pero las partículas finas obtenidas son partículas secundarias o una mezcla de una partícula primaria y una partícula secundaria. En consecuencia, el diámetro de partículas de las partículas finas no es lo suficientemente pequeño y tampoco el diámetro de las partículas es uniforme.

El documento de patente 6 da a conocer partículas finas de celulosa que tienen un diámetro de partículas promedio en número de 20 a 1000 nm, obtenidas por la disminución de la viscosidad a 20°C de una solución de celulosa después de la disolución de celulosa, para reducir así el tamaño de las partículas secundarias. De forma incidental, en la publicación de patente anterior, el diámetro de partículas promedio se expresa por el diámetro de partículas promedio en número y en lo siguiente, se expone un valor convertido en un diámetro de partículas promedio en volumen aproximado predecible a partir de la distribución del tamaño de partículas en la publicación de patente. En la publicación de patente anterior, la reducción en la concentración y el grado de polimerización de la celulosa disuelta, en particular, la reducción en el grado de polimerización, es indispensable para reducir el diámetro de partículas de las partículas finas de celulosa. En otras palabras, también en la publicación de patente anterior, el diámetro de partículas pequeño de las partículas finas de celulosa y el alto grado de polimerización promedio están en una relación inversamente proporcional. En general, una estructura de celulosa se considera que pierde suficiente resistencia elevada cuando el grado de polimerización promedio es 150 o menos. En las partículas finas de celulosa que tienen un grado de polimerización promedio de 150 o más que se describen en la publicación de patente anterior, a juzgar por los Ejemplos, el diámetro de partículas promedio es mayor de 450 nm. Cuando el diámetro de partículas promedio es de 450 nm, el diámetro mínimo de partículas y el diámetro máximo de partículas en la distribución del tamaño de partículas son 40 nm y 1000 nm, respectivamente. Por lo demás, para disminuir el diámetro de partículas promedio, el grado de polimerización promedio de la celulosa necesita ser reducido aún más, y las partículas finas de celulosa descrita anteriormente no es una partícula fina de celulosa que satisface tanto un diámetro de partículas suficientemente pequeño como un grado de polimerización promedio suficientemente alto. Además, la uniformidad del diámetro de partículas es muy baja.

Por lo tanto, aún no se han dado a conocer partículas finas de celulosa que tienen un diámetro de partículas pequeño y un alto grado de polimerización promedio. Por supuesto, las partículas finas de celulosa que tienen todos los rasgos característicos, tales como tamaño de partículas uniforme, alta esfericidad y menos agregación de las partículas entre sí, tampoco se han dado a conocer aún. Se espera que las partículas finas de celulosa que tienen todas estas características lleven a cabo una nueva función en la utilización en la que las partículas finas de celulosa se han utilizado hasta ahora. Por otra parte, se espera que las partículas finas de celulosa se conviertan en partículas finas que tienen, como partículas finas monodispersas, hidrofiliidad, resistencia a disolventes orgánicos y resistencia al calor, cada uno en un nivel elevado que las partículas finas de poliestireno no pueden alcanzar.

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa examinada No. 40-26274

Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa no examinada No. 3-163135

Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa no examinada No. 11-171901

Documento de patente 4: Publicación de patente japonesa no examinada No. 61-241337

Documento de patente 5: Publicación de patente japonesa no examinada No. 11-181147

Documento de patente 6: Publicación de patente japonesa no examinada No. 61-211342

El documento EP1577361 da a conocer partículas de celulosa obtenidas a partir de un material de celulosa natural o regenerada mediante la disolución del mismo en una solución acuosa de ácido inorgánico y, a continuación, la

reprecipitación del mismo utilizando un agente de precipitación tal como agua seguido por hidrólisis y calentamiento.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5 PROBLEMAS A RESOLVER POR LA PRESENTE INVENCION

En estas circunstancias, un objetivo de la presente invención es dar a conocer partículas finas de celulosa que tienen un diámetro de partículas pequeño y un alto grado de polimerización promedio, y una dispersión líquida o una dispersión sólida de las mismas. Otro objetivo de la presente invención es dar a conocer partículas finas de celulosa que tienen, además de estos rasgos característicos, todos los rasgos característicos tales como alta uniformidad de partículas, alta esfericidad y menos agregación de las partículas entre sí, y una dispersión líquida y una dispersión sólida de las mismas.

15 MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

Los presentes inventores han tenido éxito en descubrir por primera vez partículas finas de celulosa capaces de resolver los problemas descritos anteriormente. En cuanto a las partículas finas de celulosa obtenidas en la presente invención, también se pueden proporcionar partículas finas de celulosa que tienen un diámetro de partículas promedio de aproximadamente 1000 nm.

Sin embargo, teniendo en cuenta la distribución de las mismas, cuando el diámetro de partículas promedio es de 400 nm o menos, se pueden obtener partículas finas de celulosa de las cuales el diámetro de partículas promedio máximo no excede de 1000 nm. Se ha descubierto que una dispersión líquida que tiene dispersa en la misma dichas partículas finas de celulosa muestra una excelente estabilidad de dispersión incluso en el estado en el que no se añade un agente tensioactivo en absoluto, y en virtud de su elevado grado de polimerización, la resistencia mecánica de las partículas finas de celulosa es excelente en comparación con las partículas finas de celulosa convencionales. La presente invención se ha realizado sobre la base de estos descubrimientos. Es decir, la presente invención se define a continuación.

(1) Partículas finas de celulosa de forma esférica que tienen un diámetro de partículas promedio de 9 a 400 nm y un grado de polimerización promedio (DP) de la celulosa de 150 a 3000.

(2) Partículas finas de celulosa de forma esférica, según el punto (1) anterior, en las que el valor de CV representado por la siguiente fórmula es de 10 a 70%:

CV Value = (desviación estándar en la distribución de tamaño de partículas en volumen determinado por un aparato de medición de la distribución de tamaño de partículas) / (mediana del diámetro en volumen determinado por el aparato de medición de la distribución de tamaño de partículas).

(3) Las partículas finas de celulosa de forma esférica, según el punto (1) o (2) anteriores, en las que la esfericidad es de 0,70 a 1,00.

(4) Las partículas finas de celulosa de forma esférica, según cualquiera de los puntos (1) a (3) anteriores, en las que la constante de agregación representada por la siguiente fórmula es de 1,00 a 2,50:

Constante de agregación = (mediana del diámetro promedio en volumen determinado por un aparato de medición de la distribución de tamaño de partículas) / (mediana del diámetro en volumen determinado a partir una imagen micrográfica electrónica).

(5) Las partículas finas de celulosa de forma esférica, según cualquiera de los puntos (1) a (4) anteriores, que se colorean con un colorante o pigmento.

(6) Una dispersión líquida de partículas finas de celulosa de forma esférica obtenida por dispersión de las partículas finas de celulosa, según cualquiera de los puntos (1) a (5) anteriores en un líquido.

(7) Partículas finas de celulosa de forma esférica en polvo obtenidas por secado de la dispersión líquida de las partículas finas de celulosa, según el punto (6) anterior.

(8) Una dispersión líquida de partículas finas de celulosa de forma esférica obtenida por resuspensión de las partículas finas de celulosa de forma esférica en polvo, según el punto (7) anterior, en un líquido.

(9) Una dispersión sólida de partículas finas de celulosa obtenida por dispersión de las partículas finas de celulosa de forma esférica, según cualquiera de los puntos (1) a (5) anteriores, en un sólido.

(10) Una dispersión sólida de partículas finas de celulosa obtenida por dispersión de las partículas finas de celulosa de forma esférica en polvo, según el punto (7) anterior, en un sólido.

EFECTOS DE LA INVENCION

Las partículas finas de celulosa obtenidas en la presente invención tienen alta resistencia mecánica en virtud del alto grado de polimerización, y la dispersión líquida de las mismas se favorece tanto con los rasgos característicos sorprendentes de que el diámetro de partículas promedio de las partículas finas de celulosa es pequeño y debido a los rasgos característicos de la celulosa, la estabilidad de la dispersión es elevada en varios líquidos sin requerir la adición de un estabilizante de la dispersión. En consecuencia, las partículas finas, por supuesto, pueden ser utilizadas solas o dispersas en un líquido y, además, mediante la utilización de su dispersión líquida que tiene alta estabilidad de dispersión, se puede preparar una dispersión sólida en la que las partículas finas de celulosa se dispersan uniformemente en un sólido sin mezclado de un componente adicional, tal como estabilizador de dispersión.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una micrografía electrónica de las partículas finas de celulosa obtenidas en el ejemplo 1, en la que la barra de escala es de 100 nm.

La figura 2 es una micrografía electrónica de las partículas finas de celulosa obtenidas en el ejemplo Comparativo 2, en la que la barra de escala es de 5000 nm.

La figura 3 es una micrografía electrónica de las partículas finas de celulosa obtenidas en el ejemplo 9, en la que la barra de escala es de 50 nm.

La figura 4 es una micrografía electrónica de las partículas finas de celulosa obtenidas en el ejemplo 4, en la que la barra de escala es de 100 nm.

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

La presente invención se describe específicamente a continuación.

Los rasgos característicos de las partículas finas de celulosa dados a conocer por la presente invención son los siguientes puntos (1) a (5).

(1) El diámetro de las partículas finas de celulosa es pequeño, en particular, de 9 a 400 nm.

(2) El grado de polimerización medio de la celulosa es elevado, en particular, de 150 a 3000.

(3) La uniformidad del diámetro de partículas es alta.

(4) La forma es esférica. Por consiguiente, cuando se hace referencia a las partículas finas de celulosa de la presente invención, se refiere a las partículas finas de celulosa de forma esférica de la presente invención.

(5) La agregación de las partículas entre sí ocurre en menor grado.

Las partículas finas de celulosa de la presente invención son partículas finas compuestas de celulosa, y las evaluaciones de diámetro de partículas medio y el valor de CV de las mismas se llevan a cabo en estado disperso en un líquido. Por otro lado, la medición de grado de polimerización promedio y la observación por un microscopio electrónico, en vista de las características de evaluación, se llevan a cabo en estado de partículas finas de celulosa en polvo secas.

En la presente invención, el diámetro de partículas de las partículas finas de celulosa indica un valor obtenido mediante la dispersión de las partículas finas de celulosa en un líquido y la medición de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa resultante por medio de un aparato de medición de distribución de tamaño de partículas. Además, el diámetro de partículas promedio indica un valor de medición de la mediana del diámetro promedio en volumen. El aparato de medición de la distribución del tamaño de partículas incluye los basados en diferentes principios de medición, pero en la presente invención, se utiliza un aparato de medición de la distribución del tamaño de partículas mediante un método de dispersión de luz dinámica. Tal como se describe a continuación, se utiliza en los Ejemplos un "Aparato de medición de distribución del tamaño de partículas Nanotrak UPA-EX150" fabricado por Nikkiso Co., Ltd.

El medio en el que se dispersan las partículas finas de celulosa en la medición no está particularmente limitado siempre que no disuelva, se hinche o agregue la celulosa, pero es preferente el líquido hidrófilo que se describe a continuación. Se incluyen entre los ejemplos de los mismos, por ejemplo, agua, una solución acuosa de amoníaco, alcoholes tales como metanol, etanol y alcohol isopropílico, cetonas tales como acetona, y tetrahidrofurano.

El diámetro de partículas promedio de las partículas finas de celulosa de la presente invención es de 9 a 400 nm. Se pueden obtener partículas finas que tienen un diámetro de partículas promedio superior a 400 nm, pero teniendo en cuenta la distribución del diámetro de las partículas finas de celulosa obtenidas en la presente invención, cuando el diámetro de partículas promedio está en el intervalo anterior, el diámetro de partículas máximo es de 1000 nm o menos y en su utilización como dispersión líquida de partículas finas de celulosa, la estabilidad de la dispersión es más reforzada. En vista de la uniformidad y la menor agregación, el diámetro de partículas promedio es preferentemente de 9 a 300 nm, más preferentemente de 9 a 200 nm, aún más preferentemente de 9 a 100 nm.

En la presente invención, para el grado de polimerización promedio (DP) de la celulosa, la viscosidad específica de una solución de celulosa diluida preparada por disolución de las partículas finas de celulosa en cadoxeno se mide mediante un viscosímetro de tipo Ubbelohde, y se emplea un valor calculado a partir del número de viscosidad intrínseca $[\eta]$ de la misma según la siguiente fórmula de viscosidad (1) y fórmula de conversión (2) (véase, Eur. Polym. J., 1, 1 (1996)).

$$\begin{aligned} [\eta] &= 3,85 \times 10^{-2} \times M_W^{0,76} & (1) \\ DP &= M_W / 162 & (2) \end{aligned}$$

El grado de polimerización promedio de las partículas finas de celulosa de la presente invención es de 150 a 3000. Se pueden obtener partículas finas de celulosa que tienen un grado de polimerización promedio de 150 o menos, pero desde el punto de vista de la resistencia mecánica de las partículas finas de celulosa, el grado de polimerización promedio es preferentemente de 150 o más. Cuando se utiliza celulosa que tiene un alto grado de polimerización promedio como materia prima, el grado de polimerización promedio de las partículas finas de celulosa obtenidas puede ser alto. Sin embargo, en vista de la fácil disolución o disponibilidad de la materia prima de celulosa, el grado de polimerización promedio es preferentemente de 3000 o menos. Teniendo en cuenta la resistencia mecánica y la fácil disolución de las partículas finas de celulosa obtenidas, el grado de polimerización promedio es preferentemente de 200 a 2.000, más preferentemente de 300 a 1500, aún más preferentemente de 400 a 1000.

El valor de CV, tal como se utiliza en la presente invención, es una abreviatura de coeficiente de variación y se utiliza generalmente como indicador de la uniformidad de las partículas finas. Es decir, el grado de dispersión en la distribución del tamaño de partículas de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa, expresada sobre la base del volumen, y se define por la siguiente fórmula (3). Al ser menor este valor, la distribución del tamaño de partículas es más nítida y el tamaño de las partículas finas de celulosa es más uniforme. El valor se expresa en unidad de (%).

Valor de CV = (desviación estándar de la distribución volumétrica del tamaño de partículas determinada por un aparato de medición de la distribución del tamaño de partículas) / (mediana del diámetro promedio en volumen determinada por un aparato de medición de la distribución del tamaño de partículas) x 100 (3)

El valor de CV de las partículas finas de celulosa de la presente invención puede ser fijado arbitrariamente según la utilización, pero es preferentemente de 10 a 70% para no permitir que el diámetro máximo de partículas sea superior a 1000 nm. En vista de la alta uniformidad, el valor es más preferentemente de 10 a 50%, y en particular en la utilización como partículas finas monodispersas, el valor es aún más preferentemente de 10 a 30%, aún todavía más preferentemente de 10 a 20%. En el caso de tener la intención de reducir el valor de CV, el valor se puede ajustar para este efecto mediante la selección de las condiciones de preparación, pero también se puede ajustar a través de la clasificación de partículas mediante una etapa tal como filtración o separación por centrifugación. Además, con el fin de aumentar el valor de CV, el valor se puede ajustar para este efecto mediante la selección de las condiciones de preparación, pero también se puede ajustar mediante la mezcla de dos o más tipos de partículas finas de celulosa que tienen diferentes diámetros de partículas.

La esfericidad, tal como se utiliza en la presente invención, es un valor que representa la forma de las partículas finas y cuando se mide el área proyectada de una partícula fina que aparece en una imagen micrográfica electrónica, la esfericidad se define como la relación entre la longitud circunferencial de un círculo que tiene la misma área que el área proyectada y la longitud circunferencial real de las partículas finas que aparecen en la imagen micrográfica electrónica. En este método de medición, cada partícula meramente se observa sólo en un plano, pero la variación en la dirección de observación se puede tomar en consideración mediante la utilización de un valor promedio, como mínimo, de 100 o más partículas finas medidas, como resultado, se puede indicar el grado de la esfera verdadera cuando las partículas finas se observan estereoscópicamente. Mientras este valor esté más cerca de 1,00, la forma de la partícula es más esférica. Cuando la partícula es una esfera verdadera perfecta, el valor es 1,00.

La esfericidad de las partículas finas de celulosa de la presente invención es preferentemente de 0,70 a 1,00. Particularmente, en la utilización como partículas finas monodispersas, la esfericidad es más preferentemente de 0,80 a 1,00, aún más preferentemente de 0,90 a 1,00. Cuando la esfericidad está en este intervalo, la forma de las partículas finas puede ser considerada como esférica.

La constante de agregación, tal como se utiliza en la presente invención, se refiere al grado de agregación de partículas finas de celulosa y se define por la siguiente fórmula (4):

$$\text{Constante de agregación} = (\text{mediana del diámetro promedio en volumen determinada por un aparato de medición de la distribución del tamaño de partículas}) / (\text{mediana del diámetro volumétrico determinada a partir de una imagen micrográfica electrónica}) \quad (4)$$

En el presente documento, en cuanto a la mediana del diámetro volumétrico determinada a partir de una imagen de micrográfica electrónica, se miden, como mínimo, 100 o más partículas finas. Además, incluso en el caso en el que las partículas finas se ponen en contacto entre sí en la imagen micrográfica electrónica y aparecen como agregados, se mide la mediana del diámetro de cada partícula fina. En otras palabras, el diámetro promedio de partículas determinado a partir de la imagen micrográfica electrónica indica un diámetro promedio de partículas cuando las partículas finas no están completamente agregadas entre sí, mientras que el diámetro promedio de partículas determinado por un aparato de medición de la distribución del tamaño de partículas indica un diámetro promedio de partículas en términos del tamaño de las partículas finas realmente agregadas en la dispersión líquida. En el caso en el que estos dos diámetros promedios de partículas son iguales, la constante de la agregación es 1,00 y esto revela que las partículas finas en la dispersión líquida no se agregan entre sí. Si se produce la agregación de las partículas finas en la dispersión líquida, el diámetro promedio de partículas determinado por el aparato de medición de la distribución del tamaño de partículas y a su vez, la constante de agregación son grandes. Al definir la constante de agregación de esta manera, se puede comparar la agregación de partículas finas en la dispersión líquida.

La constante de la agregación de las partículas finas de celulosa de la presente invención se puede fijar arbitrariamente según la utilización, pero es preferentemente de 1,00 a 2,50 para no permitir que el diámetro máximo de partículas exceda de 1000 nm. Particularmente, desde el punto de vista de que las partículas finas se pueden utilizar como partículas finas monodispersas, la constante de agregación es más preferentemente de 1,00 a 1,10. Si se desea, la constante de la agregación se puede hacer mayor de 2,50 y se puede ajustar para este efecto, por ejemplo, mediante la selección de las condiciones de producción, utilizando un agente de agregación, ajustando el pH, o mediante la reticulación de las estructuras químicas.

En la dispersión líquida de partículas finas de celulosa de la presente invención, el líquido para dispersar las partículas finas de celulosa en el mismo no está particularmente limitado en su tipo, siempre que no disuelva la celulosa, y se incluyen entre los ejemplos del mismo diversos líquidos tales como agua, solución acuosa de compuesto inorgánico, hidrocarburos, alcoholes, éteres, acetales, aldehídos, cetonas, aminas, ésteres, ácidos grasos, fenoles, compuestos de nitrógeno, compuestos de azufre, compuestos de fósforo, compuestos de halógeno y líquidos iónicos. Sin embargo, teniendo en cuenta que la celulosa es un material hidrófilo, en vista de la estabilidad de la dispersión líquida, el disolvente es preferentemente un disolvente hidrófilo o un disolvente que tiene un sustituyente hidrófilo. Por ejemplo, se incluyen entre los ejemplos preferentes de los mismos agua, tal como agua pura y agua desionizada, una solución acuosa de compuesto inorgánico, alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, ácidos grasos, aminas, y otros disolventes orgánicos hidrófilos o disolventes que tienen un sustituyente hidrófilo.

Se incluyen entre los ejemplos más preferentes agua, una solución acuosa de amoníaco, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, alcohol sec-butilico, alcohol terc-butilo, 2-etilbutanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-dodecanol, etilhexanol, ciclohexanol, metil isobutil carbinol, alcohol amílico, alcohol bencílico, alcohol furfurílico, óxido de etileno, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, acetaldehído, benzaldehído, butiraldehído, acetona, metil etil cetona, dimetilsulfóxido, ciclopentanona, ciclobutanodiona, ciclohexanona, acetofenona, formiato de metilo, acetato de metilo, lactato de etilo, benzoato de metilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, oxalato de dietilo, salicilato de dimetilo, malonato de dimetilo, diisocianato de tolieno, glicolato de metileno, butirolactona, caprolactona, propionlactona, etilenglicol, diacetato de etilenglicol, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monobencil éter, etilenglicol monofenil éter, dietilenglicol, dietilenglicol monoetil éter, acetato de dietilenglicol monoetil éter, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, propilenglicol metil éter, dipropilenglicol, neofenilglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 2,5-hexanodiol, metil-2-pentanodiol-1,3, dimetil-2,2-butanodiol-1,2, dimetil-2,2-butanodiol-1,3, dimetil-2,2-propanodiol-1,2, clorhidrina de etileno, cianohidrina de etileno, glicerina, ácido fórmico, ácido acético, anhídrido acético, ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido n-valérico, ácido propiónico, anhídrido propiónico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, ácido dicloroacético, ácido acrílico, ácido metacrílico, m-cresol, etilendiamina, dimetilformamida, anilina, acetonitrilo, quinolina, morfina, piridina, y ϵ -caprolactama.

También se puede utilizar un disolvente preparado mediante la mezcla de estos compuestos en una proporción arbitraria, o una mezcla con un disolvente hidrófobo que tiene compatibilidad con dicho disolvente. Además, si se desea, se puede añadir un agente tensioactivo. Además, se pueden añadir una sustancia iónica soluble en agua y otras materias sólidas o un material sólido que se disuelve en el medio de dispersión.

El disolvente se evapora de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa que tiene disuelta en su interior una materia sólida o un material sólido para formar un sólido de moldeo, mediante lo cual se puede obtener una dispersión sólida de partículas finas de celulosa que comprende las partículas finas de celulosa de la presente invención dispersas uniformemente en un sólido de moldeo.

En la dispersión sólida de partículas finas de celulosa de la presente invención, el sólido en el que se dispersan las partículas finas de celulosa puede ser un polímero, vidrio, cerámica, metal o similares, y no se limita en su tipo. La dispersión líquida que contiene partículas finas de celulosa descrita anteriormente se añade en la etapa de líquido tal como fundido, disuelto o estado de la materia prima antes de la formación de un sólido de moldeo y, a continuación, se forma un pieza moldeada sólida mediante una etapa conocida en la técnica, con lo cual se puede obtener una dispersión sólida de partículas finas de celulosa que comprende las partículas finas de celulosa de la presente invención dispersas de manera uniforme en una pieza moldeada sólida.

La estabilidad de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa de la presente invención indica el grado de precipitación o agregación durante el reposo. En la presente invención, la dispersión líquida de partículas finas de celulosa se deja reposar durante 1 mes, y la estabilidad de la dispersión se evalúa por la presencia o ausencia de precipitación en una inspección del aspecto antes y después del reposo y el cambio en el valor medido de diámetro promedio de partículas. Una dispersión líquida en la que apenas se observa precipitación de las partículas finas y la tasa de variación del diámetro promedio de partículas (diámetro promedio de partículas después de reposo / diámetro promedio de partículas antes de reposo) es cercano a 1,0, se puede decir que es una excelente dispersión líquida con menos precipitación o agregación. Sin embargo, la tasa de cambio, puede adoptar un valor de 1,0 o menos en algunos casos, debido al error de medición del aparato de medición de la distribución del tamaño de partículas.

En la presente invención, las partículas finas de celulosa pueden obtenerse también en estado de polvo por secado de la dispersión líquida resultante de la dispersión de las partículas finas de celulosa en un líquido. En este momento, el método de secado no está particularmente limitado y se pueden utilizar varios métodos de secado en general, tales como secado natural, secado por calentamiento, secado a presión reducida, liofilización a presión reducida, y secado de punto crítico. En el momento del secado de la dispersión líquida, el líquido en el que se dispersan las partículas finas de celulosa tampoco está particularmente limitado, y se puede utilizar un líquido tal como se ha descrito anteriormente. Las partículas finas de celulosa en polvo obtenidas de este modo se pueden utilizar tal cual o se puede volver a suspender en un líquido y ser utilizadas como dispersión líquida de partículas finas de celulosa líquido resuspendidas.

En la presente invención, la dispersión líquida de partículas finas de celulosa líquido resuspendidas es una dispersión líquida que contiene partículas finas de celulosa secadas una o más veces. La superficie o forma del poro, la cristalinidad, el grado de hinchamiento y similares de la celulosa se pueden ajustar mediante la selección de las condiciones de secado, y al hacer uso de esto, se pueden variar las características de las partículas finas de celulosa. En otras palabras, en comparación con una dispersión líquida de celulosa de partículas finas de celulosa que contiene partículas finas de celulosa que no han sido secadas, la dispersión líquida de partículas finas de celulosa líquido resuspendidas que contiene partículas finas de celulosa secadas una vez se puede cambiar en los rasgos característicos como una dispersión líquida. Lo mismo se aplica a la dispersión sólida de partículas finas de celulosa.

En cuanto a las partículas finas de celulosa en polvo de la presente invención, aunque dependiendo de las condiciones de secado, se pueden obtener partículas finas de celulosa en polvo con menos cambio entre el diámetro promedio de partículas antes y después del secado cuando se compara con el diámetro promedio de partículas de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa resuspendidas después de la resuspensión en un líquido y el diámetro promedio de partículas de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa antes de secar. En general, se dice que las partículas finas se agregan fácilmente debido al secado dado que el diámetro de las partículas finas se hace más pequeño, y partículas finas una vez agregadas difícilmente se pueden separar de nuevo. En este sentido, las partículas finas de celulosa en polvo de la presente invención son partículas finas de celulosa con una excelente capacidad de resuspensión y menos cambio entre el diámetro de partículas antes y después del secado. Sin embargo, en la resuspensión, se puede producir una ligera agregación de las partículas finas de celulosa y, por lo tanto, se puede llevar a cabo un tratamiento de dispersión mediante un tratamiento por cizalladura o un tratamiento ultrasónico. En virtud de la utilización de la propiedad anterior, se puede preparar de forma fácil y sencilla una dispersión líquida de partículas finas de celulosa en la que las partículas finas de celulosa se dispersan en un medio arbitrario sin necesidad de un trabajo engorroso cuando se cambia el medio de dispersión de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa, tal como la repetición de las etapas de separación por centrifugación, decantación y dilución con el medio de dispersión objetivo en este orden.

Las partículas finas de celulosa de la presente invención se pueden colorear mediante un método de coloración de tipo general. El método de coloración no está particularmente limitado, y se puede utilizar un método de coloración de las partículas finas de celulosa con un colorante convencionalmente conocido, tal como colorante directo, colorante reactivo, colorante de cuba y colorante de azufre. Las partículas finas de celulosa también se pueden colorear mediante la incorporación de un pigmento en las partículas finas. En dependencia de las condiciones de la coloración, se pueden mantener las mismas características que las de las partículas finas de celulosa no coloreadas, o las partículas finas se pueden ajustar para tener características diferentes.

Las partículas finas de celulosa coloreadas de la presente invención pueden aplicarse a usos en los que se utilizan

partículas finas coloreadas de materiales múltiples, además de los usos de las partículas finas de celulosa no coloreadas. Se incluyen entre los ejemplos de aplicación la utilización para formar un moldeado con alta uniformidad de coloración en la formación de una dispersión sólida de partículas finas de celulosa, la utilización para elevar la visibilidad o detectabilidad y aumentar la sensibilidad en la utilización como portador para reactivos de inmunodiagnóstico, y varios materiales de formación de imágenes.

En la presente invención, el tipo de la celulosa no está particularmente limitado, y se pueden utilizar celulosa tales como celulosa regenerada, celulosa purificada y celulosa natural siempre que se satisfaga el diámetro promedio de partículas y el grado de polimerización promedio. Sin embargo, desde el punto de vista de que el diámetro de partículas, el grado de polimerización, el valor de CV, la esfericidad, la agregación constante y similares se ajustan fácilmente, es preferente celulosa regenerada o celulosa purificada, y es más preferente celulosa regenerada. Además, una parte de los grupos hidroxilo de la celulosa se puede derivatizar.

El método de formación de las partículas finas tampoco está particularmente limitado. Sin embargo, es preferente un método de disolución de la celulosa en un disolvente apropiado para la celulosa y la adición de la solución de celulosa resultante en un disolvente no apropiado para la celulosa, coagulando de ese modo la celulosa, debido a que el diámetro de partículas, el grado de polimerización, el valor de CV, la esfericidad, la constante de agregación y similares se pueden ajustar fácilmente. Según este método, el grado de polimerización promedio de la celulosa que constituye las partículas finas se puede ajustar seleccionando el grado de polimerización promedio de la materia prima de celulosa. También, el diámetro de partículas de las partículas finas de celulosa obtenidas se puede ajustar mediante la selección de la composición del disolvente no apropiado. Además, la forma de las partículas finas obtenidas se puede controlar fácilmente, y los componentes tales como el tensioactivo apenas se les permite permanecer.

El grado de polimerización promedio de la materia prima de celulosa es preferentemente de 160 a 3500 y ligeramente superior que el grado de polimerización promedio deseado de las partículas finas de celulosa. El disolvente que disuelve la celulosa tampoco está particularmente limitado, pero es preferente una solución de cupramonio. La concentración de amoníaco de la solución de cupramonio en la que se disuelve la celulosa no está particularmente limitada siempre que sea una concentración lo suficientemente alta como para disolver la celulosa. La concentración de amoníaco es preferentemente de 30% o más de la concentración de celulosa y una concentración de 20% en peso o menos, más preferentemente de 60% o más de la concentración de celulosa y una concentración de 10% en peso o menos.

El disolvente no apropiado para la celulosa, utilizado como solución de coagulación, incluye los líquidos descritos anteriormente como ejemplos del medio de dispersión y es preferentemente un disolvente orgánico soluble en agua, una mezcla de disolvente orgánico soluble en agua y agua, o una mezcla de disolvente orgánico soluble en agua, agua y amoníaco. El disolvente orgánico soluble en agua es preferentemente una cetona, un alcohol, un éter o un compuesto de azufre orgánico.

Con el fin de obtener partículas finas uniformes que tienen un diámetro de partículas pequeño, que es el fin de la presente invención, es importante la selección de la composición de la solución de coagulación. La velocidad de coagulación se ajusta mediante el ajuste de la composición de la solución de coagulación, como resultado, se controla la velocidad de crecimiento de las partículas. Si la velocidad de coagulación es baja, se produce el crecimiento de las partículas y el diámetro promedio de partículas llega a ser grande. El diámetro promedio de partículas llega a ser grande también cuando la velocidad de coagulación, por el contrario, es demasiado alta. Por ejemplo, en el caso de la utilización de acetona como disolvente no apropiado, aunque dependiendo de la composición de la solución de celulosa añadida y la temperatura de coagulación, la acetona se utiliza preferentemente como una solución acuosa de 20 a 45% en peso. La composición óptima varía en dependencia del tipo de disolvente no apropiado.

El método de formación de las partículas finas de celulosa empleado en la presente invención se describe a continuación haciendo referencia a un ejemplo más detallado y específico, pero las partículas finas de celulosa de la presente invención no están limitadas por este ejemplo específico.

En primer lugar, se disuelven borras ("linters") de celulosa en un disolvente apropiado para la celulosa. En la presente invención, se puede utilizar como disolvente apropiado una solución de cupramonio preparada por un método conocido en la técnica. En cuanto a la solución de coagulación, por ejemplo, se utiliza principalmente una solución del disolvente orgánico descrito anteriormente solo, una solución preparada mediante la mezcla de diferentes tipos de disolventes orgánicos en una proporción arbitraria, o una solución preparada mediante la mezcla de un disolvente orgánico y agua. Mientras se agita la solución de coagulación, se añade la solución de celulosa de cupramonio preparada anteriormente, efectuando de este modo la coagulación. Además, se llevan a cabo la neutralización y la regeneración mediante la adición de ácido sulfúrico, con lo que se puede conseguir una suspensión que contiene las partículas finas de celulosa objetivo. La suspensión en esta etapa es ácida debido al ácido restante se utiliza para la regeneración y contiene impurezas tales como sal de amonio generada resultante de la neutralización. Para la eliminación de este ácido e impurezas, se puede llevar a cabo una etapa de purificación de la suspensión en una dispersión líquida de celulosa que comprende las partículas finas de celulosa y el medio de

dispersión. En la presente invención, tal como esta etapa de purificación, se repiten en este orden las etapas de separación por centrifugación, decantación y dilución con un medio de dispersión. El tipo de medio de dispersión utilizado en esta etapa tampoco está particularmente limitado, y se pueden utilizar diversos disolventes descritos anteriormente, según el propósito.

Las partículas finas de celulosa en la dispersión líquida de partículas finas de celulosa obtenido pueden provocar agregación en el proceso en la etapa de coagulación o en la etapa de purificación y en tal caso, se pueden aplicar diversos tratamientos de dispersión. El tipo de tratamiento de dispersión no está limitado, y se incluyen entre los ejemplos del mismo un tratamiento en un molino de bolas, un tratamiento con ondas ultrasónicas, y un tratamiento en un homogeneizador de alta presión. Sin embargo, en vista de la eficiencia del tratamiento o menos mezclado de materias extrañas, es preferente un tratamiento en un homogeneizador de alta presión. La dispersión líquida de partículas finas de celulosa obtenida de este modo se mide por el diámetro promedio de partículas y el valor de CV. Además, la dispersión líquida de partículas finas de celulosa se seca, con lo que se pueden preparar partículas finas de celulosa en polvo. En la presente invención, se puede utilizar la liofilización a presión reducida como método de secado. Las partículas finas de celulosa en polvo obtenidas se observan a través de un microscopio electrónico, y se miden la esfericidad y la constante de agregación a partir de la imagen de las mismas. Además, las partículas finas de celulosa en polvo se disuelven en una solución de cadoxeno, y se mide el grado de polimerización promedio a partir de la viscosidad de la solución.

EJEMPLOS

En primer lugar, se describen en detalle a continuación los métodos de medición de las partículas finas de celulosa de la presente invención y una dispersión líquida y una dispersión sólida de las mismas. A menos que se indique lo contrario, todas las etapas se llevaron a cabo en un ambiente de 25°C.

(1) Distribución del tamaño de partículas (diámetro promedio de partículas y valor de CV):

La dispersión líquida de partículas finas de celulosa se midió utilizando un aparato de medición de distribución de tamaño de partículas Nanotrak UPA-EX150 fabricado por Nikkiso Co., Ltd. La medición se realizó tres veces en total, y el valor promedio de las mismas se utilizó como valor medido. A menos que se indique lo contrario, se utilizó agua pura como líquido en el que se dispersan las partículas finas de celulosa, y la concentración de partículas finas de celulosa en la medición fue aproximadamente de 0,1% en peso. En cuanto a los valores físicos de agua requeridos para la medición, se utilizaron los del agua ordinaria.

(2) Observación por microscopio electrónico

Las partículas finas de celulosa se observaron utilizando los siguientes tres tipos de microscopios electrónicos, según el aumento necesario. Es decir, se utilizaron un microscopio electrónico de transmisión JEM2000EX fabricado por JEOL Ltd. (observado en un voltaje de aceleración de 100 kV y una ampliación de 50.000 ó 100.000), un microscopio electrónico de barrido JSM-6700 fabricado por JEOL Ltd. (observado en un voltaje de aceleración de 1,6 kV y una ampliación de 100.000), y un microscopio electrónico de barrido JSM-6380 fabricado por JEOL Ltd. (observado en un voltaje de aceleración de 10 kV y una ampliación de 5.000). En cuanto al secado de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa hasta partículas finas de celulosa en polvo, a menos que se indique lo contrario, la liofilización a presión reducida se llevó a cabo por congelación rápida de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa con nitrógeno líquido y la reducción de la presión.

(3) Cálculo de la mediana del diámetro en volumen y la esfericidad a partir de imágenes micrográficas electrónicas

La imagen fotografiada utilizando un microscopio electrónico fue analizada por un programa de análisis de imágenes para la medición de la distribución del tamaño de partículas, Mac-View, Ver. 3, producido por Mounitech Co., Ltd.

(4) Tratamiento de dispersión de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa:

A menos que se indique lo contrario, se utilizó un homogeneizador de ultra alta presión hidráulico M-110-E/H fabricado por Microfluidics. La presión de tratamiento fue de 50 MPa, y se llevó a cabo una etapa de hacer pasar 10 veces la dispersión líquida a través de una cámara como parte de alta presión.

La presente invención se describe en mayor detalle a continuación haciendo referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos.

[Ejemplo 1]

Se disolvieron borras ("linters") de celulosa (grado de polimerización promedio: 679) en una solución de cupramonio, y la solución resultante se diluyó adicionalmente con agua y amoníaco para preparar una solución de celulosa de cupramonio con una concentración de celulosa de 0,37% en peso. En la solución, la concentración de cobre era de 0,13% en peso, y la concentración de amoníaco fue de 1,00% en peso.

Además, se preparó una solución de coagulación que tenía una concentración de acetona de 26,5% en peso, una concentración de amoníaco de 0,20% en peso y una concentración de agua de 73,3% en peso. Mientras se agitan lentamente 5000 g de la solución de coagulación con un agitador magnético, se añadieron 500 g de la solución de celulosa de cupramonio con una concentración de celulosa de 0,37% en peso preparada anteriormente. Después de continuar la agitación durante aproximadamente 5 segundos, se llevaron a cabo la neutralización y la regeneración mediante la adición de 1000 g de ácido sulfúrico al 10% en peso para obtener 6500 g de una suspensión que contiene las partículas finas de celulosa objetivo.

La suspensión obtenida se centrifugó a una velocidad de 10.000 rpm durante 10 minutos. El precipitado fue obtenido por decantación, se vertió agua desionizada y después de agitar, la suspensión se centrifugó de nuevo. Esta etapa se repitió varias veces hasta que el pH fue de 7,0. A continuación, se realizó un tratamiento de dispersión en un homogeneizador de alta presión para obtener 150 g de una dispersión líquida de partículas finas de celulosa. Además, esta dispersión líquida de partículas finas de celulosa se secó mediante liofilización a presión reducida para obtener partículas finas de celulosa en polvo. Todas las etapas se llevaron a cabo en un ambiente de 25°C.

La figura 1 muestra la imagen micrográfica electrónica de las partículas finas de celulosa en polvo obtenidas. El microscopio electrónico utilizado fue un microscopio electrónico de transmisión JEM2000EX fabricado por JEOL Ltd., y las partículas finas se observaron con un aumento de 50.000. Además, se midieron el diámetro promedio de partículas, el grado de polimerización promedio, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa obtenidas. Los resultados se muestran en la tabla 1.

[Ejemplo 2]

Se disolvieron borras ("linters") de celulosa (grado de polimerización promedio: 679) en una solución de cupramonio, y la solución resultante se diluyó adicionalmente con agua y amoníaco para preparar una solución de celulosa de cupramonio con una concentración de celulosa de 0,37% en peso. En la solución, la concentración de cobre era de 0,13% en peso, y la concentración de amoníaco fue de 3,00% en peso.

Además, se preparó una solución de coagulación que tiene una concentración de dimetilsulfóxido de 52,0% en peso, y una concentración de agua de 48,0% en peso. Esta solución de coagulación se preparó mediante la dilución de dimetilsulfóxido (calidad especial, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) con agua pura. Mientras se agitan lentamente 5.000 g de la solución de coagulación con un agitador magnético a una velocidad de 400 rpm, se añadieron 500 g de la solución de celulosa de cupramonio con una concentración de celulosa de 0,37% en peso preparada anteriormente. Después de continuar la agitación durante aproximadamente 5 segundos, se llevaron a cabo la neutralización y la regeneración mediante la adición de 1.000 g de ácido sulfúrico al 10% en peso para obtener 6.500 g de una suspensión que contiene las partículas finas de celulosa objetivo.

La suspensión obtenida se centrifugó a una velocidad de 10.000 rpm durante 10 minutos. El precipitado fue obtenido por decantación, se vertió agua pura y, después de agitar, la suspensión se centrifugó de nuevo. Esta etapa se repitió varias veces hasta que el pH fue de 7,0 a 6,5. A continuación, se realizó un tratamiento de dispersión en un homogeneizador de alta presión para obtener 150 g de una dispersión líquida de partículas finas de celulosa. Además, esta dispersión líquida de partículas finas de celulosa se secó mediante liofilización a presión reducida para obtener partículas finas de celulosa en polvo. Todas las etapas se llevaron a cabo en un ambiente de 25°C. Se midieron el diámetro promedio de partículas, el grado de polimerización promedio, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa obtenidas, y los resultados se muestran en la tabla 1.

[Ejemplo 3]

Se obtuvo una dispersión líquida de partículas finas de celulosa y partículas finas de celulosa en polvo exactamente de la misma manera que en ejemplo 1, excepto que la solución de coagulación utilizada para la coagulación tenía una concentración de tetrahidrofurano de 90% en peso y una concentración de agua de 10% en peso. La solución de coagulación se preparó mediante la dilución de tetrahidrofurano (grado especial, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) con agua pura. Se midieron el diámetro promedio de partículas, el grado de polimerización promedio, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa obtenidas, y los resultados se muestran en la tabla 1.

[Ejemplo 4]

Se obtuvo una dispersión líquida de partículas finas de celulosa y partículas finas de celulosa en polvo exactamente de la misma manera que en ejemplo 2, excepto que la solución de celulosa de cupramonio tenía una concentración de amoníaco de 6,3% en peso y la solución de coagulación utilizada para la coagulación fue isopropanol. En cuanto a la solución de coagulación, se utilizó isopropanol (calidad especial, producido por Kishida Chemical Co., Ltd.) directamente sin diluir. La figura 4 muestra la imagen micrográfica electrónica de las partículas finas de celulosa en polvo obtenidas. El microscopio electrónico utilizado fue un microscopio electrónico de barrido JSM-6700 fabricado por JEOL Ltd., y las partículas finas se observaron con un aumento de 100.000. Se midieron el diámetro promedio

de partículas, el grado de polimerización promedio, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa obtenidas. Los resultados se muestran en la tabla 1.

[Ejemplo Comparativo 1]

Se obtuvo una dispersión líquida de partículas finas de celulosa y partículas finas de celulosa en polvo exactamente de la misma manera que en ejemplo 1, excepto que la solución de coagulación utilizada para la coagulación tenía una concentración de tetrahidrofurano de 95% en peso y una concentración de agua de 5% en peso. Se midieron el diámetro promedio de partículas, el grado de polimerización promedio, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa obtenidas, y los resultados se muestran en la tabla 1.

[Ejemplo Comparativo 2]

Se obtuvo una dispersión líquida de partículas finas de celulosa y partículas finas de celulosa en polvo exactamente de la misma manera que en ejemplo 1, excepto que la solución de coagulación utilizada para la coagulación tenía una concentración de tetrahidrofurano de 99% en peso y una concentración de agua de 1% en peso. La figura 2 muestra la imagen micrográfica electrónica de las partículas finas de celulosa en polvo obtenidas. El microscopio electrónico utilizado fue un microscopio electrónico de barrido JSM-6380 fabricado por JEOL Ltd., y las partículas finas se observaron con un aumento de 5000. Además, se midieron el diámetro promedio de partículas, el grado de polimerización promedio, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa obtenidas, y los resultados se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Diámetro promedio de partículas	Grado de polimerización promedio	Valor de CV	Esfericidad	Constante de agregación	Forma de la partícula
Ejemplo 1	44 nm	592	19%	0,92	1,09	Esférica
Ejemplo 2	41 nm	595	18%	0,93	1,07	Esférica
Ejemplo 3	248 nm	579	22%	0,90	1,08	Esférica
Ejemplo 4	9,6 nm	586	19%	0,90	1,08	Esférica
Ejemplo comparativo 1	484 nm	601	25%	0,89	1,21	Esférica
Ejemplo comparativo 2	3031	589	45%	0,72	2,65	Esférica

Tal como resulta de la tabla 1, en las partículas finas de celulosa de la presente invención, el diámetro de partículas promedio no es proporcional al grado de polimerización promedio. Además, se observa que en la presente invención, se utilizan diversos disolventes orgánicos solubles en agua y se ajusta una composición óptima para cada disolvente orgánico, mediante lo cual se controla la velocidad de crecimiento de las partículas y se obtienen partículas finas de celulosa uniformes con un diámetro de partículas pequeño.

El diámetro de partículas promedio de cada una de las partículas finas de celulosa obtenidas anteriormente en los ejemplos y ejemplos comparativos, y el intervalo de distribución del tamaño de partículas determinado utilizando un aparato de medición de la distribución del tamaño de partículas se muestran en la tabla 2. Además, se cargaron 100 ml de cada dispersión líquida de partículas finas de celulosa en un recipiente de vidrio (Labora Screw Tube Vial, 110 ml, fabricados por AS ONE Corp.) y después de dejar reposar durante 1 mes, se confirmó la presencia o ausencia de precipitación de las partículas finas de celulosa para examinar la estabilidad de la dispersión. La calificación se realizó en una escala de cuatro etapas, es decir, "A" cuando la precipitación no se confirmó en absoluto, "B" cuando se confirmó la precipitación muy ligeramente en la parte más inferior de la dispersión líquida, "C" cuando la precipitación se confirmó en la parte más inferior de la dispersión líquida y la turbidez era delgada en la parte superior de la dispersión líquida, y "D" cuando precipitaron todas las partículas. Los resultados también se muestran en la tabla 2. Como resulta evidente a partir de la tabla 2, en la distribución del líquido de las partículas finas de celulosa en las que el valor máximo de la distribución del tamaño de partículas no es mayor que 1000 nm, no se confirmó precipitación en absoluto, incluso después de permanecer en reposo durante 1 mes. Esto revela que, además de la hidrofiliidad que posee la celulosa, en virtud de que el diámetro máximo de partículas es de 1000 nm o menos, la dispersión líquida de partículas finas de celulosa de la presente invención tiene muy alta estabilidad de la dispersión.

Además, la dispersión líquida de partículas finas de celulosa después de permanecer en reposo durante 1 mes se agitó (en los ejemplos comparativos 1 y 2, el precipitado de las partículas finas de celulosa se dispersó de nuevo en agua), y se midió el diámetro promedio de partículas después de un período de 1 mes. Los resultados de las mismas se muestran conjuntamente en la tabla 2. Se verificó a partir de estos resultados que todas las dispersiones líquidas

de partículas finas de celulosa no causaron agregación a pesar de que no contienen un estabilizador, tal como tensioactivo, y son excelentes en su estabilidad.

[Tabla 2]

5

Tabla 2

	Diámetro promedio de partículas	Intervalo de distribución	Precipitación después de 1 mes	Diámetro promedio de partículas después de 1 mes
Ejemplo 1	44 nm	36 a 89 nm	A	43 nm
Ejemplo 2	41 nm	30 a 86 nm	A	43 nm
Ejemplo 3	248 nm	145 a 486 nm	A	249 nm
Ejemplo 4	9,6 nm	7,6 a 18 nm	A	9,9 nm
Ejemplo comparativo 1	484 nm	243 a 1375 nm	C	498 nm
Ejemplo comparativo 2	3031 nm	687 a 6540 nm	D	2970 nm

[Ejemplo 5]

10

Se obtuvo una dispersión líquida de partículas finas de celulosa y partículas finas de celulosa en polvo exactamente de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el grado de polimerización promedio de las borras ("linters") de celulosa disueltas era de 1481. Se midieron el diámetro promedio de partículas, el grado de polimerización promedio, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa obtenidas, y los resultados se muestran en la Tabla 3.

15

[Ejemplo 6]

20

Se obtuvo una dispersión líquida de partículas finas de celulosa y partículas finas de celulosa en polvo exactamente de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el grado de polimerización promedio de las borras ("linters") de celulosa disueltas era de 2531. Se midieron el diámetro promedio de partículas, el grado de polimerización promedio, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa obtenidas, y los resultados se muestran en la Tabla 3.

25

[Ejemplo 7]

30

Se obtuvo una dispersión líquida de partículas finas de celulosa y partículas finas de celulosa en polvo exactamente de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el grado de polimerización promedio de las borras ("linters") de celulosa disueltas se disminuyó a 370 mediante la realización de hidrólisis ácida, según un método conocido en la técnica. Se midieron el diámetro promedio de partículas, el grado de polimerización promedio, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa obtenidas, y los resultados se muestran en la Tabla 3.

35

[Ejemplo 8]

40

Se obtuvo una dispersión líquida de partículas finas de celulosa y partículas finas de celulosa en polvo exactamente de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el grado de polimerización promedio de las borras ("linters") de celulosa disueltas se disminuyó a 200 mediante la realización de hidrólisis ácida, según un método conocido en la técnica. Se midieron el diámetro promedio de partículas, el grado de polimerización promedio, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa obtenidas, y los resultados se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo Comparativo 3]

45

Se obtuvo una dispersión líquida de partículas finas de celulosa y partículas finas de celulosa en polvo exactamente de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se utilizó como celulosa disuelta una tela no tejida de celulosa regenerada obtenida a partir de una solución de celulosa de cupramonio preparada mediante un método conocido en la técnica, en la que el grado de polimerización promedio se disminuyó a 148 mediante la realización de hidrólisis ácida, según un método conocido en la técnica. Se midieron el diámetro promedio de partículas, el grado de polimerización promedio, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa obtenidas, y los resultados se muestran en la Tabla 3.

50

[Tabla 3]

Tabla 3

	Diámetro promedio de partículas	Grado de polimerización promedio	Valor de CV	Esfericidad	Constante de agregación	Forma de la partícula
Ejemplo 5	43 nm	1340	21%	0,90	1,10	Esférica
Ejemplo 6	46 nm	2349	17%	0,92	1,11	Esférica
Ejemplo 7	42 nm	310	19%	0,87	1,08	Esférica
Ejemplo 8	43 nm	178	20%	0,86	1,11	Esférica
Ejemplo comparativo 3	40 nm	125	20%	0,90	1,09	Esférica

Tal como resulta de la tabla 3, en las partículas finas de celulosa de la presente invención, el diámetro promedio de partículas no cambia incluso cuando se disminuye el grado de polimerización promedio.

[Ejemplo 9]

Se preparó una dispersión líquida de partículas finas de celulosa exactamente de la misma manera que en el ejemplo 1 y, además, se filtró a presión reducida mediante la utilización de un filtro de policarbonato "Isopore" que tiene un tamaño de poros de 50 nm, producido por Millipore Corp. Utilizando la dispersión líquida de partículas finas de celulosa después de la filtración, se obtuvieron partículas finas de celulosa en polvo mediante liofilización a presión reducida de la misma manera que en el ejemplo 1. La figura 3 muestra la imagen micrográfica electrónica de las partículas finas de celulosa en polvo obtenidas. El microscopio electrónico utilizado fue un microscopio electrónico de transmisión JEM2000EX fabricado por JEOL Ltd., y se observaron las partículas finas con un aumento de 100000. El diámetro promedio de las partículas finas de celulosa después de la filtración fue de 39 nm, el grado de polimerización promedio fue de 588, el valor de CV fue de 13%, la esfericidad fue de 0,92, y la constante de agregación fue de 1,07. El valor de CV de las partículas finas de celulosa después de la filtración es menor que el de antes de la filtración y, como es evidente también a partir de la comparación entre la figura 1 y la figura 3, se pueden obtener partículas finas de celulosa con mayor uniformidad de las partículas mediante la clasificación de las partículas.

[Ejemplo 10]

Utilizando la dispersión líquida de partículas finas de celulosa obtenida en el ejemplo 3, se repitieron tres veces las etapas de separación por centrifugación, decantación y dilución con acetona en este orden para preparar una dispersión líquida de partículas finas de celulosa en acetona, en la que el medio para dispersar las partículas finas de celulosa en el mismo fue sustituido por acetona. En ese momento, se llevó a cabo la etapa de separación por centrifugación a una velocidad de 10.000 rpm durante 20 minutos. La dispersión líquida de partículas finas de celulosa obtenida se sometió a mediciones del diámetro promedio de partículas, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados de las mismas se muestran en la tabla 4. Además, la estabilidad de la dispersión después de dejar en reposo durante 1 mes fue confirmada de la misma manera que en los ejemplos 1 a 4, pero no se generó precipitación. Los resultados de la misma se muestran en la tabla 5.

[Ejemplo 11]

Se preparó una dispersión líquida de partículas finas de celulosa en alcohol isopropílico exactamente de la misma manera que en el ejemplo 10, excepto que el disolvente utilizado para la dilución después de la decantación se cambió por alcohol isopropílico (IPA). La dispersión líquida de partículas finas de celulosa obtenida se sometió a mediciones del diámetro promedio de partículas, el valor de CV, la esfericidad y la constante de agregación de las partículas finas de celulosa de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados de las mismas se muestran en la tabla 4. Además, la estabilidad de la dispersión después de dejar en reposo durante 1 mes fue confirmada de la misma manera que en los ejemplos 1 a 4, pero no se generó precipitación. Los resultados de la misma se muestran en la tabla 5.

[Tabla 4]

Tabla 4

	Medio de reemplazo	Diámetro promedio de partículas	Valor de CV	Esfericidad	Constante de agregación	Forma de la partícula
Ejemplo 3	agua	248 nm	22%	0,90	1,08	esférica
Ejemplo 10	acetona	251 nm	18%	0,92	1,09	esférica
Ejemplo 11	IPA	247 nm	19%	0,89	1,10	esférica

[Tabla 5]

Tabla 5

	Medio de reemplazo	Diámetro promedio de partículas	Intervalo de distribución	Precipitación después de 1 mes	Diámetro promedio de partículas después de 1 mes
Ejemplo 3	agua	248 nm	145 a 486 nm	A	249 nm
Ejemplo 10	acetona	251 nm	145 a 486 nm	A	253 nm
Ejemplo 11	IPA	247 nm	145 a 486 nm	A	251 nm

Tal como resulta de la tabla 4, las partículas finas de celulosa obtenidas en la presente invención se pueden dispersar de forma estable no sólo en agua sino también en un disolvente orgánico sin causar cambios en el tamaño y la forma. Además, como se desprende de la tabla 5, la dispersión líquida de partículas finas de celulosa obtenida en la presente invención es excelente en la estabilidad de la dispersión sin causar agregación o precipitación no sólo en agua, sino también en un disolvente orgánico.

[Ejemplo 12]

Utilizando la dispersión líquida de partículas finas de celulosa obtenida en el ejemplo 2, se repitieron tres veces las etapas de separación por centrifugación, decantación y dilución con alcohol terc-butílico para preparar una dispersión líquida de partículas finas de celulosa en alcohol terc-butílico, en la que el medio para dispersar las partículas finas de celulosa en el mismo fue sustituido por alcohol terc-butílico. En ese momento, se llevó a cabo la etapa de separación por centrifugación a una velocidad de 50.000 rpm durante 60 minutos. Además, la dispersión líquida se ajustó de manera que la concentración de partículas finas en la dispersión líquida final era de 0,1% en peso. A continuación, se congelaron rápidamente con nitrógeno líquido 100 g de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa obtenida en alcohol terc-butílico y se liofilizó bajo presión reducida mediante la reducción de la presión para obtener partículas finas de celulosa en polvo. Además, se prepararon 100 g de agua pura como líquido en el que se resuspenden las partículas finas de celulosa en polvo obtenidas, se añadieron 0,1 g de las partículas finas de celulosa en polvo a la misma, y la mezcla se sometió a un tratamiento de dispersión utilizando un dispersador ultrasónico (UH150, fabricado por SMT). El diámetro promedio de partículas de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa resuspendidas resultante fue medido mediante un aparato de medición de la distribución del tamaño de partículas. Los resultados se muestran en la tabla 6.

[Tabla 6]

Tabla 6

	Medio de dispersión	Diámetro promedio de partículas	Intervalo de distribución
Ejemplo 3	agua	41 nm	30 a 86 nm
Ejemplo 12	agua	43 nm	26 a 86 nm

Tal como resulta de la tabla 6, no hay casi ninguna diferencia entre el diámetro promedio de partículas después de la resuspensión de las partículas finas de celulosa en polvo obtenidas en la presente invención en un líquido y el diámetro de partículas promedio antes del secado.

[Ejemplo 13]

Se preparó una dispersión líquida de partículas finas de celulosa exactamente de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto el ajuste de la dispersión líquida de manera que la concentración de partículas finas en la dispersión líquida final fue de 5,0% en peso. La dispersión líquida de partículas finas de celulosa obtenida se calentó en un baño de agua y se calentó a 60°C y, mientras se agitaba lentamente con un agitador magnético, se añadió un colorante reactivo (Remazol Black BHI-GRAN. 150) previamente disuelto en agua pura para obtener una

concentración de colorante del 20% basado en el peso total de las partículas finas de celulosa. Después del teñido durante 30 minutos, se llevaron a cabo la separación por centrifugación y la decantación, y las etapas de adición de agua caliente a 80°C y la realización de la separación por centrifugación y la decantación se repitieron tres veces en total, efectuando de este modo el empapado de las partículas finas de celulosa. La dispersión líquida de partículas finas de celulosa obtenida se sometió a un tratamiento de dispersión utilizando un dispersor ultrasónico (UH150, fabricado por SMT) para obtener una dispersión líquida de partículas finas de celulosa de color azul marino.

[Ejemplo 14]

En 10 g de una pintura acrílica acuosa "Aqueous Hobby Color" (fabricada por GCI Creos Corp., No. de catálogo H30, claro), se añadió 1 g de la dispersión líquida de partículas finas de celulosa obtenida en el ejemplo 1 (concentración de partículas finas: 1,0% en peso) y se mezcló bien. A continuación, la pintura se aplicó sobre una placa acrílica hasta tener un espesor de revestimiento de 50 a 70 µm y se dejó reposar hasta el secado en un ambiente de 25°C durante 24 horas. Cuando se observó la sección transversal recubierta a través de un microscopio electrónico, se observaron partículas finas de celulosa dispersas uniformemente. Además, se aplicó la pintura descrita anteriormente sola sobre una placa de acrílico y se secó de la misma manera, y la superficie recubierta se comparó a ojo desnudo, como resultado, no hubo una gran diferencia entre las dos muestras y el estado revestido fue bueno.

[Ejemplo 15]

Se obtuvo un recubrimiento de una película que contiene partículas finas de celulosa coloreadas en una placa acrílica exactamente de la misma manera que en el ejemplo 14, excepto que la dispersión líquida de partículas finas de celulosa utilizada fue la dispersión líquida de partículas finas de celulosa coloreada obtenida en el ejemplo 13. El recubrimiento de película obtenido era azul y se pudo confirmar el efecto del color por las partículas finas. Además, en la sección transversal recubierta, las partículas finas de celulosa de color se dispersaron uniformemente de manera similar a la del ejemplo 14.

Como es evidente a partir de estos resultados, las partículas finas de celulosa de forma esférica obtenidas en la presente invención son partículas finas de celulosa sin precedentes favorecidas con todas las características de diámetro promedio de partículas pequeño, elevado grado de polimerización promedio, diámetro de partículas uniforme, alta esfericidad, menor agregación y similares, y estas partículas finas de celulosa, por lo tanto, son excelentes en la estabilidad de la dispersión y fuertes en resistencia mecánica, pueden estar presentes de forma estable en un líquido tal como agua o un disolvente orgánico, y también se pueden dispersar uniformemente en un sólido. Además, se observa que las partículas finas de celulosa de forma esférica tienen diferentes características de manera que las partículas finas en polvo pueden ser suspendidas en un líquido sin causar agregación de las partículas entre sí y las partículas pueden ser coloreadas.

Aplicabilidad industrial

Las partículas finas de celulosa de forma esférica de la presente invención pueden aplicarse a usos en los que se han utilizado partículas finas monodispersas de poliestireno o similares, además de los usos convencionales de las partículas finas de celulosa. Se incluyen entre los ejemplos específicos de aplicación un agente que imparte deslizamiento, un tóner, un agente de mateado para pinturas, un aditivo para la difusión de la luz, un material antibloqueo para usos en embalaje, una carga aislante, un agente de nucleación cristalina, una carga para cromatografía, un abrasivo, un material de embalaje para varias columnas de fraccionamiento, un soporte de enzimas, un soporte de cultivo de microorganismos, un soporte de cultivo celular, un medio filtración, un adsorbente, un excipiente de medicamentos, un desintegrante de medicamentos, un extensor de medicamentos, un sustrato de agrandamiento de partículas, un espesante de alimentos, un agente que imparte tixotropía, un estabilizador de dispersión, un extensor de plástico, un material de carga, una base de fundación cosmética, un modificador de pinturas exteriores, un agente de recubrimiento, un agente de moldeo para la producción de catalizadores mediante un método de cocción, un material de fibra para paredes, un ingrediente de mezclado para papel de copias sensible a la presión, un soporte para reactivos de inmunodiagnóstico, un soporte para el diagnóstico genético, un espaciador para pantallas de cristal líquido, diversos materiales de formación de imágenes, una partícula estándar para la calibración de instrumentos electrónicos de medición, una partícula estándar para pruebas de filtros, y una partícula de sustrato de la partícula conductora de electricidad para la conexión de circuitos.

REIVINDICACIONES

1. Partículas finas de celulosa, de forma esférica, que tienen un diámetro promedio de 9 a 400 nm y un grado de polimerización promedio (DP) de la celulosa de 150 a 3.000.

2. Partículas finas de celulosa, de forma esférica, según la reivindicación 1, en las que el valor de CV representado por la siguiente fórmula es de 10 a 70%:

CV Value = (desviación estándar en la distribución de tamaños de partículas en volumen determinado por un aparato de medición de la distribución de tamaños de partículas) / (mediana del diámetro en volumen determinado por el aparato de medición de la distribución de tamaños de partículas)

3. Partículas finas de celulosa, de forma esférica, según la reivindicación 1 ó 2, en las que la esfericidad es de 0,70 a 1,00.

4. Partículas finas de celulosa, de forma esférica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que la constante de agregación representada por la siguiente fórmula es de 1,00 a 2,50:

Constante de agregación = (mediana del diámetro promedio en volumen determinado por un aparato de medición de la distribución de tamaño de partículas) / (mediana del diámetro en volumen determinado a partir una imagen micrográfica electrónica).

5. Partículas finas de celulosa, de forma esférica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se colorean con un colorante o pigmento.

6. Dispersión líquida de partículas finas de celulosa, de forma esférica, obtenida por dispersión de las partículas finas de celulosa, de forma esférica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en un líquido.

7. Partículas finas de celulosa, de forma esférica, en polvo obtenidas por secado de la dispersión líquida de las partículas finas de celulosa, de forma esférica, según la reivindicación 6.

8. Dispersión líquida de partículas finas de celulosa, de forma esférica, obtenida por resuspensión de las partículas finas de celulosa, de forma esférica, en polvo, según la reivindicación 7, en un líquido.

9. Dispersión sólida de partículas finas de celulosa, de forma esférica, obtenida por dispersión de las partículas finas de celulosa, de forma esférica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en un sólido.

10. Dispersión sólida de partículas finas de celulosa, de forma esférica, obtenida por dispersión de las partículas finas de celulosa, de forma esférica, en polvo, según la reivindicación 7, en un sólido.

Fig.1

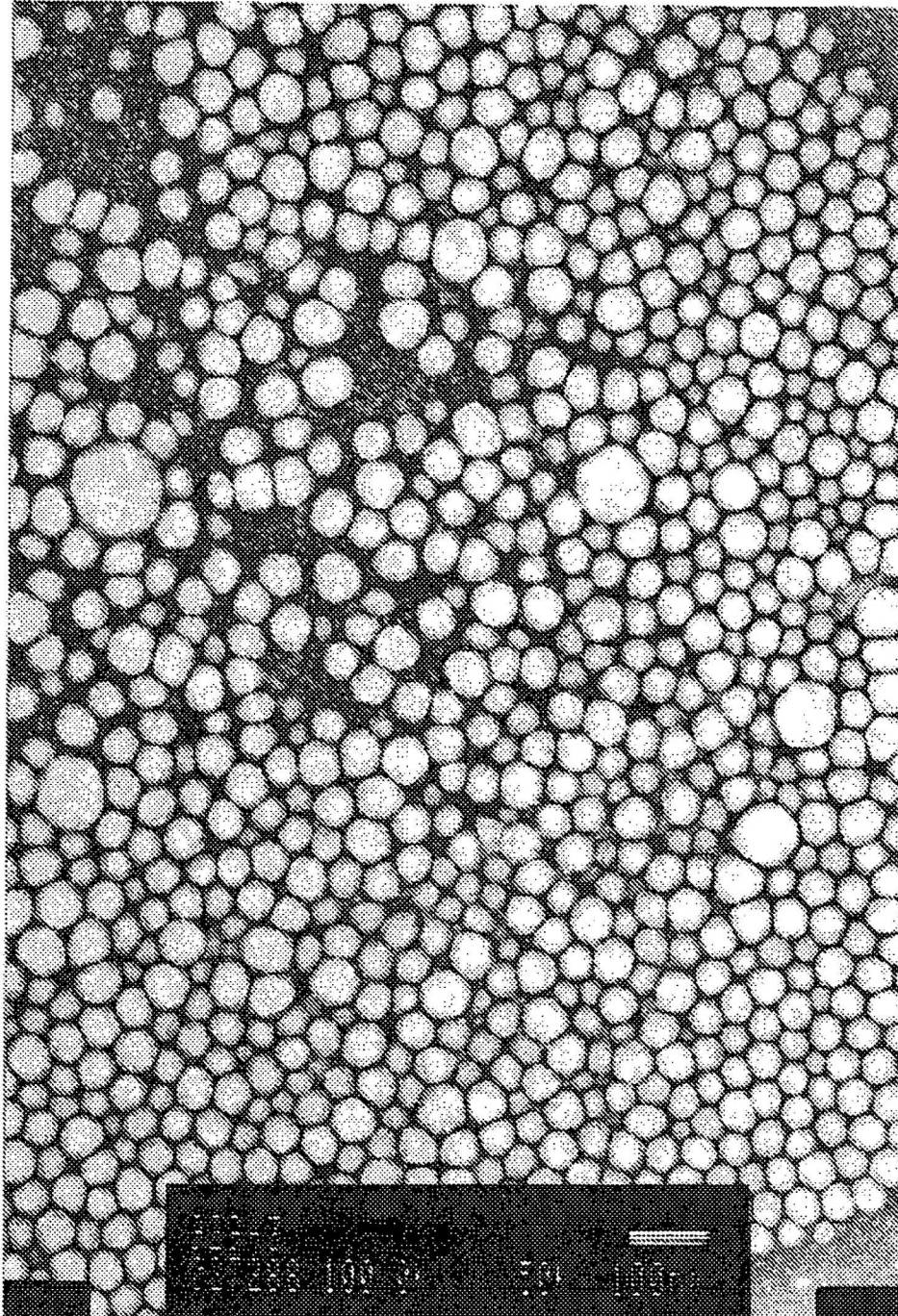


Fig.2

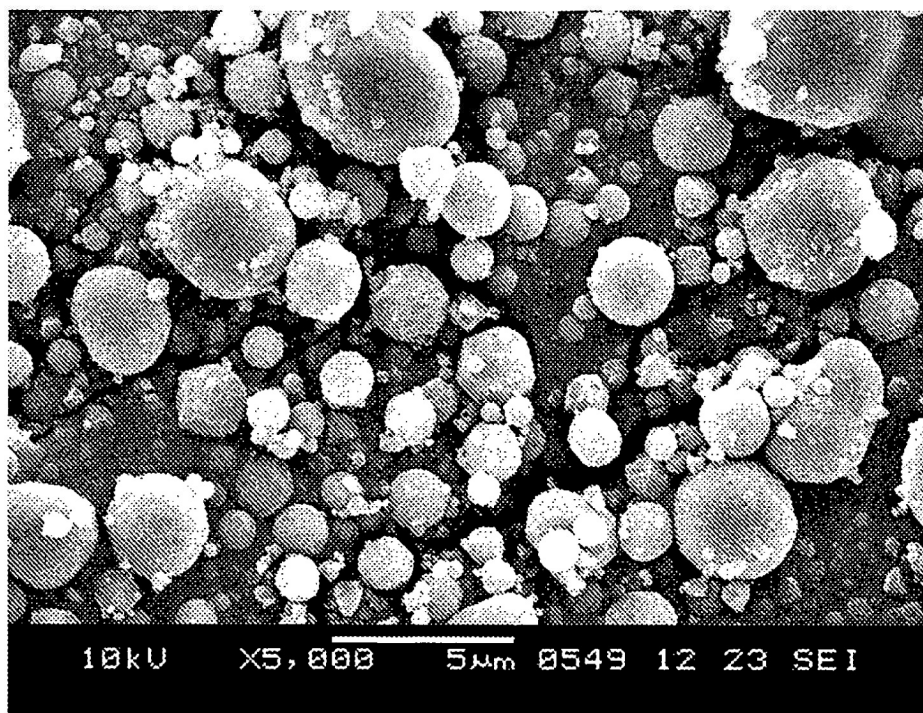


Fig.3

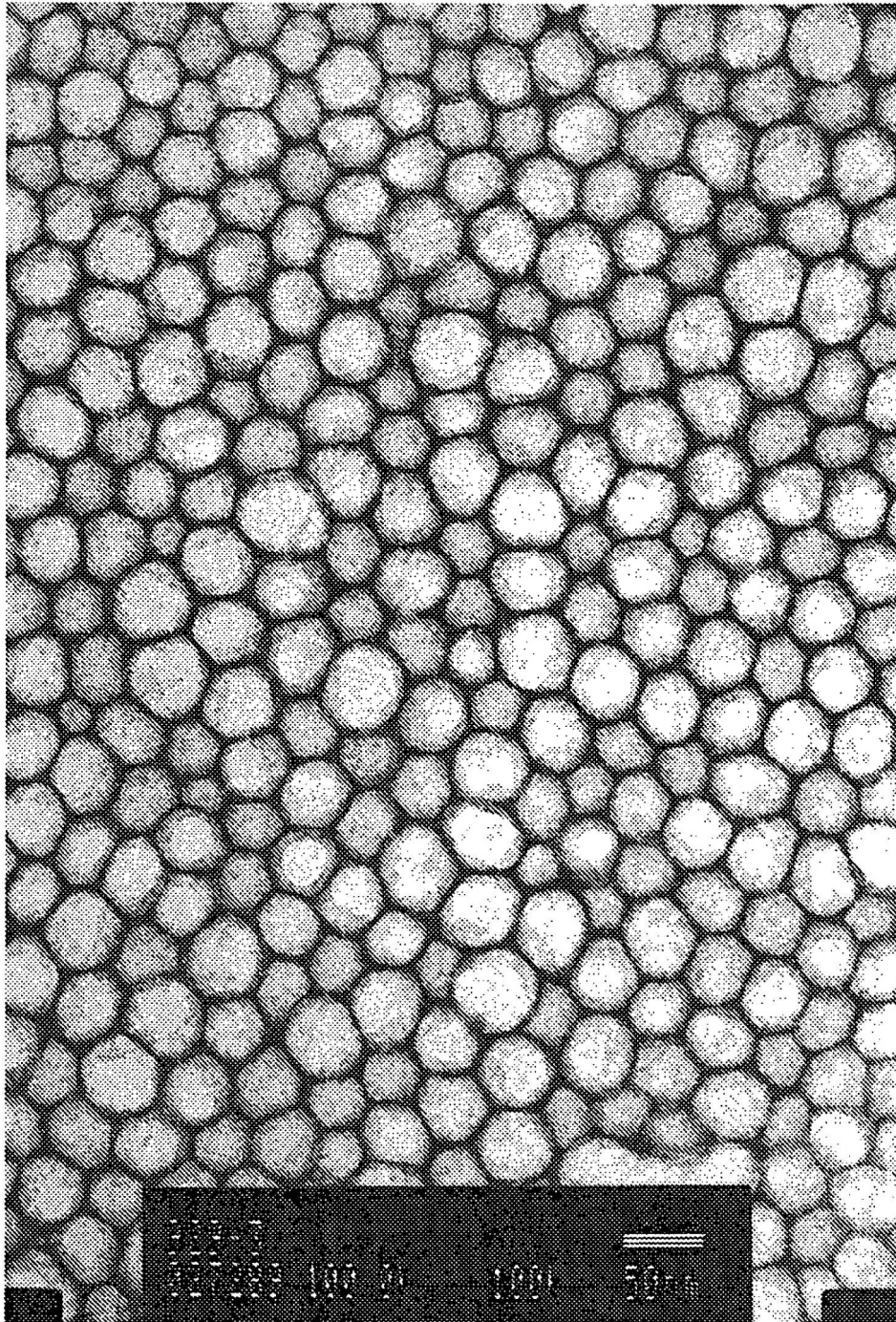


Fig.4

