



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 657 748

51 Int. Cl.:

C08B 1/00 (2006.01) **C08J 7/04** (2006.01) C08B 3/06 (2006.01) **C08B 37/00** (2006.01) C08J 3/09 (2006.01) **C08B 15/02** (2006.01) D01F 2/02 (2006.01) **C08B 30/00** (2006.01) C08L 5/14 (2006.01) **C08B 3/08** (2006.01) C09K 3/00 (2006.01) **C08B 37/08** (2006.01) C08L 5/08 (2006.01)

C08L 5/08 (2006.01) C08L 3/02 (2006.01) C08K 5/19 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 22.03.2012 PCT/JP2012/057321
- (87) Fecha y número de publicación internacional: 27.09.2012 WO12128315
- 96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 22.03.2012 E 12760823 (0)
- (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 27.12.2017 EP 2690132
 - (54) Título: Solución de polisacárido en disolvente y método de producción de artículo conformado y derivado de polisacárido usando esta solución
 - (30) Prioridad:

23.03.2011 JP 2011063965 26.10.2011 JP 2011234659

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 06.03.2018 (73) Titular/es:

KRI, INC. (100.0%) 134, Chudoji Minami-machi Shimogyo-ku Kyoto-shi, Kyoto 600-8813, JP

(72) Inventor/es:

LIN, LIANZHEN; YAMAGUCHI, HIDEKI Y TSUCHII, KANAME

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

DESCRIPCIÓN

Solución de polisacárido en disolvente y método de producción de artículo conformado y derivado de polisacárido usando esta solución

La presente invención se refiere a una solución de un polisacárido en un disolvente a utilizar para la disolución del polisacárido, y a los métodos de producción de un artículo conformado y un derivado de polisacárido cada uno de los cuales implica el uso del disolvente. En la presente invención, el disolvente disuelve uniformemente un polisacárido dentro de un corto período de tiempo, independientemente de la forma cristalina del polisacárido y sin requerir ningún tratamiento previo especial.

Problemas de recursos y ambientales tales como el agotamiento de recursos fósiles o el problema del calentamiento global son dos de los graves problemas del siglo 21. Se requiere el establecimiento de una tecnología alternativa de recursos que sea amable con el medio ambiente y abundante y que pueda persistir, para resolver tales problemas. Biomasas tales como los polisacáridos son en sí un recurso orgánico que está presente en la cantidad más grande en la tierra y es renovable. De estas, la celulosa es la biomasa más abundante debido a que la celulosa se produce anualmente en una cantidad de alrededor de 400 mil millones de toneladas en la tierra. Las principales aplicaciones de la celulosa incluyen fibras, papel, y películas. Sin embargo, las aplicaciones de la celulosa son muy limitadas debido a la siguiente razón. La celulosa es extremadamente mala en capacidad de fusión y solubilidad, y por lo tanto implica un problema en términos del trabajo de procesamiento. Por consiguiente, se requiere un método adicional sencillo de disolver la celulosa.

Se conoce un método de disolvente mixto del N-óxido de N-metilmorfolina/agua (por ejemplo, bibliografía de patente 1), y un método para la disolución con una mezcla de cloruro de litio y N,N-dimetilacetamida (por ejemplo, bibliografía no de patente 1) como métodos para disolver directamente la celulosa sin depender de ningún cambio químico. El disolvente mixto del N-óxido de N-metilmorfolina y agua es el único disolvente capaz de disolver directamente la celulosa que se ha utilizado en la industria. El disolvente necesita ser calentado a aproximadamente 130° C para disolver la celulosa. La operación implica peligro ya que el disolvente puede detonar a aproximadamente 150° C. Además, la celulosa disuelta se descompone rápidamente en esta región de alta temperatura y por lo tanto es indispensable un aditivo para la prevención de la descomposición.

La mezcla de cloruro de litio y N,N'-dimetilacetamida requiere, por ejemplo, el siguiente tratamiento previo dependiendo de la clase de celulosa que se vaya a disolver. Se calienta una suspensión de celulosa en la que se ha dispersado la celulosa a 100° C o más durante un período de tiempo largo, o la celulosa se hincha al ser sumergida en agua o un alcohol durante un largo período de tiempo con antelación. En consecuencia, es difícil disolver la celulosa de forma sencilla. Además, la cadena molecular de la celulosa se puede escindir en la etapa de calentamiento lo que conduce a la reducción de su resistencia en comparación con la de la celulosa antes de la disolución. La mezcla de cloruro de litio y N,N'-dimetilacetamida se ha limitado a un uso a escala de laboratorio debido a esos problemas, y por lo tanto todavía no se ha puesto en uso industrial.

Un método para disolver la celulosa que implica el uso de una solución acuosa de alta concentración de tiocianato de sodio ha sido conocido como otro método (por ejemplo, bibliografía de patente 2). El sistema disolvente puede disolver una celulosa denominada como de tipo II que ha sido tratada con una solución acuosa de hidróxido de sodio o una celulosa amorfa que no está en estado cristalino, sin embargo, el sistema disolvente no se puede aplicar a una celulosa de tipo natural. Además, también se necesita una etapa de calentamiento a 100° C o más en el método, y por lo tanto la resistencia de la celulosa resultante puede ser reducida.

Se ha propuesto en los últimos años un método para disolver la celulosa usando un líquido iónico a base de imidazolio. El método ha atraído atención debido a su alto poder de disolución de la celulosa y carga ambiental pequeña (por ejemplo, bibliografía de patente 3). Sin embargo, la solución de celulosa usando el líquido iónico tiene una viscosidad alta y es susceptible de gelificación, y por lo tanto la solución de celulosa resultante implica un problema en términos del trabajo de procesamiento. Además, se conoce un método que incluye la adición de una base de amino a un líquido iónico de modo que el líquido exprese solubilidad de la celulosa o mejore la solubilidad de la celulosa, (por ejemplo, Bibliografía de Patente 4). Sin embargo, la solubilidad de la celulosa también está limitada en el método y por lo tanto necesita ser mejorada adicionalmente. Además, la adición de la base de amino puede descomponer la celulosa. Se conoce un método que incluye la adición de una amina a un líquido mixto de una sal de tetraalquilamonio y sulfóxido de dimetilo (DMSO) para disolver la celulosa, (por ejemplo, bibliografía de patente 5). Sin embargo, también hay espacio para la mejora de la solubilidad de la celulosa en el método. Además, la celulosa también puede ser descompuesta por la amina del método.

Bibliografía de Patentes

[PTL 1] Documento de patente de Estados Unidos 3447939 B

[PTL 2] Documento de patente de Japón JP 08-158148 A

45

50

20

25

[PTL 3] Documento de patente de Estados Unidos 6824599 B

[PTL 4] Documento de patente de Japón JP 2008-535992 A

[PTL 5] Documento de patente de Japón JP 01-193337 A

El documento JPS 60 144332 A divulga una solución que se prepara disolviendo un haluro de tetraalquilamonio de fórmula: R₄NX (en donde R es un alquilo y X es un halógeno) en un disolvente orgánico (por ejemplo, una solución obtenida disolviendo aproximadamente de 20-70% en peso de cloruro de tetraetilamonio en sulfóxido de dimetilo. Se disuelve aproximadamente 3% en peso o más de celulosa (grado de polimerización ≥ de aproximadamente 400) en la solución anterior calentando a una temperatura en un rango que no cause una disminución en el grado de polimerización de la celulosa (aproximadamente de 50-100° C) para obtener una solución de celulosa.

El documento de patente de Japón 2006 137677 A describe un disolvente que comprende un líquido iónico sin halógeno muy polar, y una composición que comprende el disolvente y un polisacárido ligeramente soluble.

El documento de patente internacional 2008 / 067942 A1 describe un procedimiento para producir dispersiones que comprende mezclar una solución que contiene celulosa con un coloide protector que comprende al menos un éter basado en polisacárido y después precipitar la celulosa con la adición de un precipitante.

15 Bibliografía no de Patente

5

[NPL 1] C. L. McCormick y D. K. Lichatowich, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 17, 479-484 (1979)

Ramos et al., Carbohydrate Polymers, 2005, Vol. 60, páginas 259 a 267) divulgan la carboximetilación de la celulosa en el disolvente sulfóxido de dimetilo/fluoruro de tetrabutilamonio.

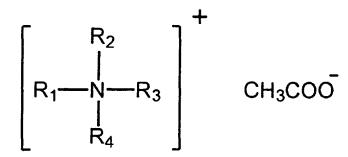
La presente invención tiene como objetivo resolver los problemas convencionales, y un objeto de la presente invención es proporcionar una solución de un polisacárido en un disolvente a ser usado para disolver el polisacárido, en donde el disolvente puede disolver uniformemente el polisacárido dentro de un corto período de tiempo, independientemente de la forma cristalina del polisacárido y sin requerir ningún tratamiento previo especial, y métodos de producción de un artículo conformado y un derivado de polisacárido donde cada uno implica el uso del disolvente.

Una solución de un polisacárido en un disolvente a ser usado para disolver el polisacárido según una forma de realización de la invención presente comprende el disolvente y el polisacárido. El disolvente incluye un acetato de tetraalquilamonio representado por la fórmula siguiente-indicada; y un disolvente polar aprótico. El contenido del disolvente polar aprótico es de 35% en peso o más y el disolvente polar aprótico tiene un número de habilidad donante de 20 a 50.

[Chem. 1]

30

35



En la fórmula, R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono. El número de habilidad donante es una medida de la propiedad de donación de un par de electrones con la acción de una molécula de disolvente como base de Lewis, y se refiere a un valor absoluto cuando la entalpía de la reacción entre 3 moles/l a 10 moles/l de SbCl $_5$ y la molécula de disolvente en 1,2-dicloroetano está representada en una unidad de kcal/mol (4,184 kJ/mol).

En una forma de realización de la presente invención, el acetato de tetraalquilamonio incluye acetato de tetrabutilamonio.

En una forma de realización de la presente invención, el disolvente polar aprótico incluye al menos uno seleccionado de un disolvente a base de amida, un disolvente a base de sulfóxido, y un disolvente a base de piridina.

En una forma de realización de la presente invención, el disolvente polar aprótico incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo, N-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetilpropilenurea, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, tetrametilurea, tetraetilurea, piridina y 4-metilpiridina, y derivados de los mismos.

5 En una forma de realización de la presente invención, el polisacárido incluye celulosa, hemicelulosa, almidón, y quitina.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de producción de un artículo conformado. El método incluye las etapas de: preparar una solución que contiene el disolvente como se describe anteriormente y un polisacárido; y formar un artículo conformado utilizando la solución.

Según todavía otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de producción de un derivado de polisacárido. El método incluye las etapas de: preparar una solución que contiene el disolvente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y un polisacárido; y realizar la derivatización del polisacárido mediante el uso de la solución.

Según la presente invención, se proporciona una solución de un polisacárido en un disolvente, en donde el disolvente puede disolver uniformemente el polisacárido dentro de un período de tiempo corto independientemente de la forma cristalina del polisacárido y sin requerir ningún tratamiento previo especial. Además, el disolvente usado en la presente invención tiene una carga ambiental pequeña debido a que el disolvente no utiliza una sal de amonio que contenga un halógeno como anión. Además, una solución preparada disolviendo el polisacárido con el disolvente usado en la presente invención tiene fluidez incluso a temperatura ambiente y por lo tanto tiene una excelente procesabilidad de conformación. Además, el disolvente usado en la presente invención se puede usar también como disolvente de reacción para el polisacárido, y por lo tanto el uso de la solución preparada disolviendo el polisacárido con el disolvente usado en la presente invención puede proporcionar fácilmente un derivado de polisacárido.

La FIG. 1 es una fotografía de soluciones de celulosa obtenidas en los ejemplos de la presente invención.

25 La FIG. 2 es una fotografía de soluciones de celulosa obtenidas en los ejemplos comparativos.

La FIG. 3 es una fotografía de soluciones de celulosa obtenidas en otros ejemplos comparativos.

La FIG. 4 es una fotografía de una fibra de celulosa obtenida en otro ejemplo de la presente invención.

La FIG. 5 es una fotografía de una película de celulosa obtenida en el Ejemplo 20.

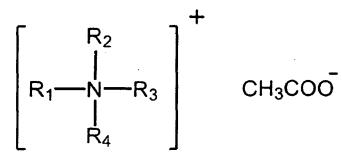
La FIG. 6 muestra el espectro de IR de un acetato de celulosa obtenido en el Ejemplo 21 y un acetato de celulosa disponible comercialmente.

La FIG. 7 muestra el espectro de IR de un butirato de celulosa obtenido en el Ejemplo 22 y un butirato de celulosa comercialmente disponible.

<A. Disolvente utilizado para disolver el polisacárido>

El disolvente usado en la presente invención es un disolvente utilizado para la disolución de un polisacárido. El uso del disolvente puede disolver uniformemente el polisacárido dentro de un corto período de tiempo, independientemente de la forma cristalina del polisacárido y sin ninguna etapa de tratamiento previo para el polisacárido. El disolvente contiene un acetato de tetraalquilamonio representado por la fórmula que se indica a continuación, y un disolvente polar aprótico. El disolvente usado en la presente invención está libre de cualquier halógeno como anión. Por lo tanto, la carga medioambiental puede reducirse.

[Chem. 2]



35

15

En la fórmula, R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono. Cuando uno cualquiera de R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 representa un grupo alquilo que tiene 2 o menos átomos de carbono o un grupo alquilo que tiene 7 o más átomos de carbono, el disolvente puede mostrar solubilidad reducida para el polisacárido o puede ser incapaz de disolver el polisacárido. R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 pueden ser idénticos o diferentes uno del otro. El acetato de tetraalquilamonio es preferiblemente acetato de tetrabutilamonio, acetato de tetrapentilamonio, acetato de tetrabutilamonio, más preferiblemente acetato de tetrabutilamonio. Los acetatos de tetraalquilamonio se pueden usar solos o en combinación.

El contenido de acetato de tetraalquilamonio en el disolvente usado en la presente invención es preferiblemente de 0,1% en peso a 65% en peso, más preferiblemente de 1% en peso a 55% en peso, aún más preferiblemente de 3% en peso a 45% en peso, con especial preferencia de 5% en peso a 35% en peso. Cuando el contenido de acetato de tetraalquilamonio es menor que 0,1% en peso, puede ser incapaz de disolver el polisacárido suficientemente. Cuando el contenido del acetato de tetraalquilamonio es superior a 65% en peso, la velocidad de solubilidad y disolución del polisacárido puede reducirse. El disolvente usado en la presente invención puede utilizarse adecuadamente en, por ejemplo, una aplicación para la producción de un artículo conformado ya que el disolvente tiene una gran solubilidad para el polisacárido y puede suprimir un efecto perjudicial, tal como la descomposición del polisacárido disuelto.

10

15

20

35

40

45

55

En la presente invención, se utiliza un disolvente polar aprótico. El uso del acetato de tetraalquilamonio y el disolvente polar aprótico proporciona un disolvente que puede disolver uniformemente un polisacárido dentro de un corto período de tiempo, independientemente de la forma cristalina del polisacárido y sin ningún tratamiento previo para el polisacárido. Cuando se usa un disolvente prótico en lugar del disolvente polar aprótico, el disolvente prótico dona un protón para formar preferentemente un enlace de hidrógeno con un grupo de ácido carboxílico como el anión del acetato de tetraalquilamonio. Como resultado, la solubilidad del polisacárido puede perderse o la solubilidad del polisacárido puede reducirse notablemente.

Cualquier disolvente apropiado se puede utilizar como el disolvente polar aprótico, y se prefiere al menos un tipo seleccionado de un disolvente a base de amida, un disolvente a base de sulfóxido, y un disolvente a base de piridina. Ejemplos específicos de los mismos incluyen N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dietilacetamida, sulfóxido de dimetilo, N-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetilpropilenurea, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona(N,N'-dimetiletilenurea), tetrametilurea, tetraetilurea, N,N,N',N'-tetrametilurea, piridina, 4-metilpiridina, 2,6-dimetilpiridina, y 2,4,6-trimetilpiridina, y derivados de los mismos. De ellos, se prefiere al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dietilacetamida, sulfóxido de dimetilo, N-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetilpropilenurea, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, tetrametilurea, tetraetilurea, piridina y 4-metilpiridina, y derivados de los mismos.

El disolvente polar aprótico tiene un número de habilidad donante de preferiblemente 20 a 50, más preferiblemente 25 a 40, aún más preferiblemente de 25 a 35. El disolvente polar aprótico preferiblemente tiene una fuerte propiedad de aceptor de enlace de hidrógeno y un parámetro de solubilidad similar al del acetato de tetraalquilamonio. Es decir, cuando el número de habilidad donante excede 50, la compatibilidad entre el disolvente polar aprótico y el acetato de tetraalquilamonio puede reducirse. Además, cuando el número de habilidad donante es menor de 20, la propiedad de aceptor de enlace de hidrógeno del disolvente polar aprótico puede reducirse causando una reducción en la solubilidad del polisacárido. Cabe señalar que el número de habilidad donante es una medida de la propiedad de donador de un par de electrones en la acción de una molécula de disolvente como una base de Lewis, y se refiere a un valor absoluto cuando la entalpía en la reacción entre 3 mol/l a 10 mol/l de SBCl₅ y la molécula de disolvente en 1,2-dicloroetano se representa en una unidad de kcal/mol (4184 m²• kg • s⁻² • mol⁻¹).

Por ejemplo, los números de habilidad donante de los disolventes polares apróticos mencionados como ejemplos anteriormente son los siguientes: N,N-dimetilformamida, 26,6; N,N-dietilformamida, 30,9; N,N-dimetilacetamida, 27,8; N,N-dietilacetamida, 32,2; sulfóxido de dimetilo, 29,8; N-metil-2-pirrolidona, 27,3; N,N'-dimetilpropilenurea, 29,3; 1,3-dimetil-2-imidazolidinona(N,N'-dimetiletilenurea), 27,8; tetrametilurea, 31,0; tetraetilurea, 28,0; N,N,N',N'-tetrametilurea, 29,6; piridina, 33,1; 4-metilpiridina, 31,5; 2,6-dimetilpiridina, 33,0; y 2,4,6-trimetilpiridina, 32,7. En la descripción, el número de habilidad donante de cada disolvente polar aprótico es un valor medido mediante el método de Gutmann.

Los disolventes polares apróticos se pueden usar solos o en combinación. Además, un disolvente polar aprótico que tiene un número de habilidad donante en el intervalo de 20 a 50 y un disolvente polar aprótico que tiene un número de habilidad donante que se desvía del intervalo pueden utilizarse en combinación.

En el disolvente usado en la presente invención, el contenido del disolvente polar aprótico es de 35% en peso o más. El ajuste del contenido del disolvente polar aprótico a 35% en peso o más proporciona un disolvente que puede disolver uniformemente el polisacárido dentro de un corto período de tiempo, independientemente de la forma cristalina del polisacárido y sin ningún tratamiento previo del polisacárido. El contenido del disolvente polar aprótico es preferiblemente de 35% en peso a 99,9% en peso, más preferiblemente 45% en peso a 99% en peso, aún más preferiblemente 55% en peso a 97% en peso. Como se describió anteriormente, en la presente invención el contenido de acetato de tetraalquilamonio puede reducirse. En consecuencia, el contenido del disolvente polar

aprótico es mayor que el de un disolvente convencional que se utiliza para la disolución de un polisacárido. Por lo tanto, una solución en la que se ha disuelto el polisacárido tiene mucha fluidez y por lo tanto se puede utilizar adecuadamente en el procesamiento de un artículo formado.

Como se describió anteriormente, el disolvente usado en la presente invención tiene los siguientes efectos: la tasa de solubilidad y disolución del polisacárido se mejoran, y se suprime un aumento en la viscosidad de la solución después de la disolución del polisacárido. Estos efectos se pueden ajustar combinando apropiadamente los tipos de disolvente polar aprótico y el acetato de tetraalquilamonio.

El mecanismo a través del cual el polisacárido se disuelve en el disolvente usado en la presente invención se supone que es similar al mecanismo en un disolvente mixto de cloruro de litio/N,N-dimetilacetamida. De aquí en adelante, el mecanismo de disolución se describe tomando el caso como ejemplo en el que se utiliza celulosa como el polisacárido y N,N-dimetilacetamida (DMAc) como el disolvente polar aprótico. (1) En el disolvente, el acetato de tetraalquilamonio se divide en un anión (CH₃COO⁻) y un catión (tetraalquilamonio (TAA)⁺) por cada molécula de DMAc. (2) El TAA⁺ interactúa con el oxígeno de DMAc para formar un macrocatión ([DMAc+TAA]⁺). (3) CH₃COO⁻ rompe un enlace de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de la celulosa para formar un enlace de hidrógeno con el oxígeno de la celulosa el solo. (4) El macrocatión forma una interacción débil con el oxígeno de la celulosa. En otras palabras, se supone que el disolvente usado en la presente invención y la celulosa adoptan la forma que a continuación se indica en el disolvente. Se asume que el disolvente usado en la presente invención puede disolver uniformemente el polisacárido dentro de un corto período de tiempo, independientemente de la forma cristalina del polisacárido y sin ningún tratamiento previo del polisacárido debido a que el disolvente usado en la presente invención y el polisacárido adoptan la forma indicada a continuación sin ninguna etapa de tratamiento previo del polisacárido.

[Chem. 3]

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

El disolvente usado en la presente invención se puede también usar adecuadamente como disolvente de reacción para el polisacárido. El disolvente usado en la presente invención se puede utilizar como un disolvente de reacción para cualquier reacción apropiada del polisacárido, y ejemplos de la reacción incluyen reacciones de derivatización tales como una reacción de esterificación, una reacción de eterificación, y una reacción de halogenación, y una reacción de hidrólisis (reacción de sacarificación), solvolisis, una reacción de oxidación, una reacción de injerto, una reacción de reticulación, una reacción de uretanación, y una reacción de sustitución para carbonos del polisacárido. La derivatización del polisacárido puede impartir características al polisacárido tales como la resistencia al aqua, resistencia al calor, resistencia al UV, solubilidad en disolventes, termoplasticidad, o procesabilidad para el polisacárido. Además, la hidrólisis del polisacárido puede proporcionar glucosa o un oligosacárido. El disolvente usado en la presente invención puede disolver uniformemente el polisacárido dentro de un corto período de tiempo, independientemente de la forma cristalina del polisacárido y sin ningún tratamiento previo del polisacárido, y es excelente en cuanto a la solubilidad del polisacárido. Por lo tanto, una gran cantidad adicional del polisacárido puede someterse a una reacción en un solo proceso de reacción. Además, el disolvente usado en la presente invención es un sistema de reacción uniforme, y por lo tanto el polisacárido puede someterse a una reacción en condiciones suaves y dentro de un corto período de tiempo. Además, el disolvente permite el control de la relación de modificación del polisacárido o de la reacción de modificación selectiva de un grupo hidroxilo. Debido a las razones anteriores, el disolvente se puede usar adecuadamente como disolvente de reacción para el polisacárido.

El polisacárido que se puede disolver con el disolvente usado en la presente invención no está limitado, y puede ser un polisacárido natural o puede ser un polisacárido regenerado. Ejemplos específicos del mismo incluyen la celulosa, hemicelulosa, almidón, y quitina. Además, el polisacárido puede ser un polisacárido que contiene cualquier otro polímero, tal como la lignina, tanino, o una proteína. La forma de tal polisacárido no está limitada, y puede ser una forma fibrosa, puede ser una forma en partículas, o puede ser una forma floculante. Además, el polisacárido puede estar en un estado cristalino o puede no estar en un estado cristalino (por ejemplo, una celulosa amorfa). Además, el disolvente usado en la presente invención se puede utilizar para disolver un material que contiene también el polisacárido. El material que contiene el polisacárido puede ser un material constituido solamente del polisacárido, o puede ser un material constituido por el polisacárido y cualquier otro componente. Un polisacárido deseado puede separarse disolviendo el material constituido por el polisacárido y el otro componente en el disolvente usado en la presente invención. El material no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen papel, una fibra, una tela, y una película. Según el disolvente usado en la presente invención, un

polisacárido puede ser disuelto de manera uniforme dentro de un período de tiempo corto sin limitaciones por el tipo y similares del polisacárido. Cuando se usa el disolvente usado en la presente invención, la viscosidad de la solución resultante en la que se ha disuelto el polisacárido está disminuida, y la solución tiene buena fluidez y tiene una excelente procesabilidad de conformación.

- Cuando el polisacárido se disuelve con el disolvente usado en la presente invención, el contenido del polisacárido se puede ajustar apropiadamente en función del grado de polimerización, y el grado de cristalinidad, del polisacárido a utilizar. El contenido de polisacárido es preferiblemente de 0,1% en peso a 50% en peso. Siempre que el contenido del polisacárido esté dentro de este intervalo, el disolvente usado en la presente invención mantiene su excelente solubilidad. Además, la viscosidad de la solución después de la disolución del polisacárido está disminuida, y por lo tanto se obtiene una solución que tiene buena fluidez y una excelente procesabilidad de conformación.
 - <B. Método de producción de artículos conformados>

20

35

40

45

Un método de producción de un artículo conformado de la presente invención incluye las etapas de: preparación de una solución que contiene el disolvente y un polisacárido (en adelante denominado a veces como "solución que contiene polisacárido"); y formación de un artículo conformado utilizando la solución que contiene polisacárido.

15 <B-1. Etapa de preparación de la solución que contiene polisacárido>

La etapa de preparación de la solución que contiene el disolvente usado en la presente invención y el polisacárido puede ser realizada por cualquier medio apropiado. Por ejemplo, la solución se puede preparar por: adición del polisacárido y, según sea necesario, cualquier aditivo apropiado al disolvente usado en la presente invención; y disolución del polisacárido y similares con cualquier medio de agitación apropiado mientras se calienta la mezcla según sea necesario.

El aditivo se puede seleccionar apropiadamente dependiendo de los fines, y ejemplos del mismo incluyen un antioxidante, un plastificante, un relleno, un agente de absorción de UV, un pigmento, un antiestático, y otros materiales poliméricos. La cantidad de mezcla del aditivo sólo se tiene que ajustar apropiadamente dependiendo de los tipos y destinos de los aditivos.

El contenido de polisacárido en la solución que contiene polisacárido no está particularmente limitado y sólo tiene que ser ajustado apropiadamente dependiendo del grado de polimerización del polisacárido y/o el tipo del artículo conformado. El contenido de polisacárido es preferiblemente de 0,1% en peso a 50% en peso. El ajuste del contenido del polisacárido dentro de este intervalo puede disminuir la viscosidad de la solución que contiene el polisacárido. En consecuencia, la solución tiene una buena fluidez y por lo tanto puede rendir una excelente procesabilidad de conformación.

La temperatura a la que se disuelve el polisacárido solamente tiene que ajustarse a cualquier valor apropiado, y se establece dentro de, por ejemplo, el intervalo de 0° C a 100° C, preferiblemente el intervalo de 0° C a 95° C, más preferiblemente el intervalo de 10° C a 80° C, aún más preferiblemente el intervalo de 20° C a 70° C. Cuando la temperatura a la que se disuelve el polisacárido es excesivamente baja (por ejemplo, cuando la temperatura es inferior a 0° C), la velocidad de disolución del polisacárido puede reducirse y la viscosidad de la solución que contiene polisacárido que se obtiene puede aumentar. Además, cuando la temperatura a la que se disuelve el polisacárido es excesivamente alta (por ejemplo, cuando la temperatura supera los 120° C), se puede producir descomposición del acetato de tetraalquilamonio, el disolvente polar aprótico, o el polisacárido. Un disolvente convencional que se utiliza para la disolución de un polisacárido necesita ser calentado a una alta temperatura antes de la disolución del polisacárido, y por lo tanto implica problemas en términos de seguridad de funcionamiento y calidad del polisacárido que se obtiene después de la disolución. Según el disolvente usado en la presente invención, incluso a, por ejemplo, una temperatura tan baja como 60° C o menos a la que es difícil disolver un polisacárido con un disolvente convencional, el polisacárido puede ser disuelto de manera uniforme dentro de un período de tiempo corto independientemente de la forma cristalina del polisacárido y sin ningún tratamiento previo del polisacárido.

Puede emplearse cualquier método apropiado como un método de calentamiento en el establecimiento de la temperatura de disolución, y ejemplos del mismo incluyen un método de calentamiento que se emplea típicamente tras la disolución de un polisacárido (por ejemplo, un agitador con calefacción) y un método de calentamiento por microondas.

La disolución del polisacárido se puede realizar con cualquier medio apropiado. Por ejemplo, cuando se prepara una solución que contiene un polisacárido que tenga un gran contenido de disolvente y gran fluidez, se pueden emplear agitación mecánica y vibración ultrasónica adecuadamente. Además, cuando se prepara una solución que contiene un polisacárido que tenga un gran contenido de polisacárido y cierto grado de viscosidad, se puede utilizar una amasadora de extrusión biaxial y una amasadora adecuadamente. Según cualquiera de tales medios, la velocidad de disolución del polisacárido se puede acelerar y la uniformidad de la solución resultante que contiene polisacárido puede mejorarse adicionalmente.

Además, la disolución del polisacárido puede llevarse a cabo en un gas inerte. La disolución del polisacárido en el gas inerte puede prevenir una reducción en el grado de polimerización del polisacárido.

<B-2. Etapa de formación del artículo conformado>

10

15

20

25

30

35

50

La solución que contiene polisacárido tiene menor viscosidad, tiene buena fluidez, y tiene una excelente procesabilidad de conformación. Por lo tanto, un artículo conformado deseado puede adicionalmente producirse de una manera eficiente. El artículo conformado no está limitado, y sus ejemplos incluyen una fibra, una película, una partícula, un cuerpo poroso, y una cápsula.

La etapa de formación del artículo conformado no está limitada y puede seleccionarse apropiadamente dependiendo del artículo conformado deseado. Por ejemplo, cuando se forma una fibra usando el polisacárido, el artículo conformado puede estar formado por un método de hilado en seco, un método de hilado en húmedo, o similares. En concreto, cuando la fibra se forma mediante el empleo del método de hilado en húmedo, la fibra se puede obtener por: expulsión de la solución que contiene polisacárido en un baño de coagulación que contiene un disolvente capaz de extraer el acetato de tetraalquilamonio y el disolvente polar aprótico (en adelante denominado a veces como "coagulante"); eliminación del disolvente polar aprótico y similares para solidificar el polisacárido; estiramiento del polisacárido solidificado; y secado del producto estirado.

Además, cualquier método adecuado se puede emplear como un método para formar una película usando el polisacárido, y por ejemplo, se puede emplear un método de moldeo con disolvente. Específicamente, la película se puede obtener por medio de: vertir la solución que contiene polisacárido en cualquier soporte adecuado; sumergir el soporte con la solución que contiene el polisacárido fundido en el baño de coagulación que contiene el coagulante; retirar el acetato de tetraalquilamonio, el disolvente polar aprótico, y similares para solidificar el polisacárido; y secar el producto solidificado.

El coagulante sólo tiene que ser un disolvente capaz de extraer el acetato de tetraalquilamonio y el disolvente polar aprótico, y puede ser un disolvente inorgánico o puede ser un disolvente orgánico. Ejemplos específicos de los mismos incluyen: agua; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; alcoholes tales como metanol, etanol, y propanol; disolventes basados en sulfóxido tales como sulfóxido de dimetilo; y disolventes basados en amida tales como dimetilacetamida y dimetilformamida. De ellos, agua, acetona, metanol, o etanol son adecuadamente usados en términos de bajo coste, de bajo punto de ebullición, y buena propiedad de coagulación.

La temperatura del baño de coagulación solamente tiene que ser la temperatura a la que el disolvente polar aprótico y similares, en la solución que contiene polisacárido se pueden eliminar, y la temperatura se puede ajustar a, por ejemplo, 0° C a 100° C o una temperatura igual o menor que el punto de ebullición del coagulante

La temperatura para el secado sólo tiene que ser la temperatura a la que el disolvente usado en la etapa de formación del artículo conformado, y el disolvente polar aprótico y similares, en la solución que contiene polisacárido se pueden eliminar, y la temperatura es, por ejemplo, de 40° C a 120° C. Cualquier medio adecuado puede ser utilizado como medio de secado, y sus ejemplos incluyen un rodillo de calentamiento y secado con aire caliente.

<C. Método de producción del derivado de polisacárido>

El método para producir un derivado de polisacárido de la presente invención incluye las etapas de: preparar una solución que contiene el disolvente y un polisacárido (en adelante denominado a veces como "solución que contiene polisacárido"); y realizar la derivatización del polisacárido mediante el uso de la solución que contiene polisacárido.

<C-1. Etapa de preparación de la solución que contiene polisacárido>

40 La etapa de preparación de la solución que contiene el disolvente usado en la presente invención y el polisacárido puede ser realizada por cualquier medio apropiado. Específicamente, la solución que contiene polisacárido se puede preparar mediante la misma etapa que la de la sección B-1.

<C-2. Etapa de realización de la derivatización del polisacárido>

El disolvente de la presente invención se puede también usar adecuadamente como el disolvente de reacción para el polisacárido. Según esto, el uso de la solución que contiene polisacárido puede adicionalmente derivatizar el polisacárido de una manera fácil. Además, el uso de la solución que contiene el polisacárido puede facilitar la realización de: el control de la relación de modificación del polisacárido; o la reacción de modificación selectiva de un grupo hidroxilo.

La etapa de llevar a cabo la derivatización del polisacárido puede realizarse mediante cualquier método apropiado. Por ejemplo, el derivado de polisacárido deseado se obtiene por: adición de un compuesto que tiene un grupo funcional deseado a la solución que contiene polisacárido; y agitación de la solución mientras se calienta la solución a una temperatura en el intervalo de 30° C a 90° C según sea necesario.

Una reacción para llevar a cabo la derivatización del polisacárido es preferiblemente una reacción de esterificación y/o una reacción de eterificación, y es más preferiblemente una reacción de esterificación. Cuando se llevan a cabo la reacción de esterificación y la reacción de eterificación, estas reacciones pueden llevarse a cabo solas, de forma secuencial, o se pueden realizar simultáneamente.

5 <C-2-1. Reacción de esterificación>

10

15

30

35

40

45

50

La reacción de esterificación incluye una reacción que implica la modificación de parte o la totalidad de los grupos hidroxilo del polisacárido con enlaces éster para transformar el polisacárido en un éster del mismo. El éster puede ser apropiadamente seleccionado, y ejemplos del mismo incluyen un acetato, un propionato de acetato, un butirato de acetato, y un ftalato. Solamente una clase de los ésteres puede incorporarse, y un éster mezclado que contiene dos o más clases de ésteres está también permitido.

Cualquier agente de esterificación apropiado puede ser utilizado como un agente de esterificación, y un cloruro de ácido o un anhídrido de ácido es preferido. Cualquier cloruro de ácido apropiado puede ser usado como el cloruro de ácido, y ejemplos del mismo incluye cloruro de propionilo, cloruro de butirilo, cloruro de octanoilo, cloruro de estearoilo, cloruro de benzoilo y cloruro del ácido p-toluensulfónico. En adición, en una reacción de cloruro de ácido, puede añadirse un compuesto alcalino para el propósito no solamente de una función catalizadora sino también de neutralización de una sustancia ácida como un subproducto. Cualquier sustancia alcalina apropiada puede ser usada como la sustancia alcalina, y ejemplos de la misma incluyen: compuestos de amina terciaria tales como trietilamina y trimetilamina; sustancias alcalinas orgánicas tales como piridina y dimetilaminopiridina; y sustancias alcalinas inorgánicas tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico, y carbonato potásico.

Cualquier anhídrido de ácido apropiado puede usarse como anhídrido de ácido y ejemplos del mismo incluyen: anhídridos de ácido alifáticos tales como anhídrido acético, anhídrido propiónico y anhídrido butírico; anhídridos de ácido dibásicos tales como anhídrido maleico, anhídrido succínico y anhídrido ftálico. Además, en una reacción de anhídrido de ácido, un catalizador ácido tal como el ácido sulfurico, ácido clorhídrico, o ácido fosfórico o un compuesto alcalino tal como la trietilamina o piridina puede añadirse como catalizador.

25 < C-2-2. Reacción de eterificación>

La reacción de eterificación incluye una reacción que envuelve convertir parte o todos de los grupos hidroxilo del polisacárido en un enlace de éter. El número de las clases de éteres puede ser solamente uno, o dos o más clases de los mismos pueden ser incorporados.

Cualquier agente de eterificación apropiado puede usarse como un agente de eterificación, y ejemplos de los mismos incluyen cloruros o bromuros cada uno teniendo de 1 a 10 átomos de carbono, específicamente, cloruro de metilo, bromuro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de propilo, y bromuro de propilo, además, en la reacción de eterificación se puede también añadir un catalizador. Cualquier catalizador apropiado puede usarse como catalizador. Por ejemplo, el catalizador que se usa para la reacción de esterificación puede ser usado, y el catalizador es, por ejemplo, una sustancia alcalina orgánica o una sustancia alcalina inorgánica. Ejemplos específicos de los mismos incluyen compuestos de aminas terciarias tales como trietilamina y trimetilamina; sustancias alcalinas orgánicas tales como piridina y dimetilaminopiridina; sustancias alcalinas inorgánicas tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico y carbonato potásico

Ejemplos

La presente invención se describe con más detalle por medio de los siguientes ejemplos. Cabe señalar que la presente invención no se limita a los ejemplos. El ejemplo 9 es un ejemplo de referencia.

(Ejemplo 1)

Se añadió un gramo de N,N-dimetilacetamida (grado especial, número de habilidad donante: 27,8) y 0,4 g de acetato de tetrabutilamonio (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) a un vial de 10 ml, y después se disolvió el acetato de tetrabutilamonio mientras que la mezcla se agitaba con un agitador magnético a 60° C (acetato de tetraalquilamonio:N,N-dimetilacetamida = 28:72 (proporción en peso)). Mientras la solución se calentaba a 6° C y se agitaba con un agitador con calefacción, se disolvieron 0,14 g de una celulosa microcristalina (fabricado por Merck, nombre comercial: celulosa microcristalina). La solución de celulosa resultante se observó con un microscopio de polarización y el punto de tiempo en el que la sustancia se observó que no mostraba birrefringencia por más tiempo fue definido como el momento en el que se había disuelto completamente la celulosa, esto fue seguido de la medición del tiempo de disolución de la celulosa. La Tabla 1 muestra el resultado. La FIG. 1 muestra una fotografía obtenida fotografiando la apariencia externa de la solución de celulosa resultante.

(Ejemplos 2 a 14)

5

10

25

30

35

50

Los tiempos de disolución de la celulosa se midieron de la misma manera que en el Ejemplo 1 y los disolventes polares apróticos que se muestran en la Tabla 1 se utilizaron en lugar de la N,N-dimetilacetamida. Cuando se observó una sustancia que mostraba birrefringencia incluso después de 5 horas de agitación continua, la agitación se detuvo en el punto de tiempo y a continuación se observó visualmente el estado de la solución de la celulosa.

Para un disolvente polar aprótico en el que se observó una sustancia que mostraba birrefringencia incluso después de 5 horas de agitación continua, se midió de nuevo el tiempo de disolución de la celulosa de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de la celulosa microcristalina se cambió a 0,07 gramos. La Tabla 1 muestra los resultados de los ejemplos respectivos. La FIG. 1 muestra una fotografía obtenida fotografiando el aspecto exterior de las soluciones de celulosa de los Ejemplos 2 a 5.

(Ejemplo Comparativo 1)

El tiempo de disolución de la celulosa se midió de la misma manera que en el Ejemplo 1, y se utilizó metanol (grado especial, número de habilidad donante: 19) en lugar de N N-dimetilacetamida. La Tabla 2 muestra el resultado. En la solución se observó una sustancia que mostraba birrefringencia incluso después de 5 horas de agitación continua.

Una vez más, la solución se agitó durante 3 horas con un agitador con calefacción mientras que se calentaba a 60° C de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se empleó metanol en lugar de N,N-dimetilacetamida. A continuación, se dejó reposar la solución a temperatura ambiente y luego se observó visualmente el estado de la solución. La FIG. 2 muestra una fotografía de la apariencia externa de la solución resultante. La solución después de la agitación fue un líquido de dispersión de color blanco. El líquido de dispersión se dejó reposar a temperatura ambiente. Como resultado, después de un lapso de un cierto período de tiempo, el líquido de dispersión se separó en una capa superior incolora y transparente, y una capa inferior blanca de polisacárido precipitado.

(Ejemplo Comparativo 2)

La celulosa se disolvió de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que se utilizó agua (número de habilidad donante: 18) en lugar de metanol. La Tabla 2 muestra el resultado. En la solución, se observó una sustancia que mostraba birrefringencia incluso después de 5 horas de agitación continua. A continuación, la celulosa se disolvió de nuevo en la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, y después de un estado de calentamiento se observó visualmente el estado de la solución después de permanecer a temperatura ambiente. La FIG. 2 muestra una fotografía de la apariencia externa de la solución resultante después del reposo a temperatura ambiente. En cada estado, la solución después de la agitación era un líquido de dispersión opaco. No se produjo ninguna separación de capas del líquido de dispersión incluso después de un lapso de tiempo.

(Ejemplo Comparativo 3)

Se disolvió la celulosa de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que se usó formamida (grado especial, número de habilidad donante: 24) en lugar de metanol. La Tabla 2 muestra el resultado. En la solución, se observó una sustancia que mostraba birrefringencia incluso después de 5 horas de agitación continua. A continuación, se disolvió de nuevo la celulosa en la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, y después de un estado de calefacción se observó visualmente el estado de la solución después de permanecer a temperatura ambiente. La FIG. 3 muestra una fotografía de la apariencia externa de la solución resultante después del reposo a temperatura ambiente. En cada estado, la solución después de la agitación fue un líquido de dispersión opaco.

(Ejemplo Comparativo 4)

Se disolvió la celulosa en la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que se usó piperidina (grado especial, número de habilidad donante: 51) en lugar de metanol. La Tabla 2 muestra el resultado. En la solución, se observó una sustancia que mostraba birrefringencia incluso después de 5 horas de agitación continua. A continuación, se disolvió de nuevo la celulosa en la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, y después de un estado de calefacción se observó visualmente el estado de la solución después de permanecer a temperatura ambiente. La FIG. 3 muestra una fotografía de la apariencia externa de la solución resultante después del reposo a temperatura ambiente. En cada estado, la solución después de la agitación fue un líquido de dispersión opaco.

(Ejemplo Comparativo 5)

Se disolvió la celulosa de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que: no se utilizó N,N-dimetilacetamida; se utilizó 1,4 g de acetato de tetrabutilamonio; y la solución se calentó a 100° C con un agitador con calefacción. En la solución resultante, se observó una sustancia que mostraba birrefringencia incluso después de 5 horas de agitación continua. A continuación, la celulosa se disolvió de nuevo en la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, y después de un estado de calefacción se observó visualmente el estado de la solución después de permanecer a temperatura ambiente. La FIG. 3 muestra una fotografía de la apariencia externa de la solución resultante después

de permanecer en reposo a temperatura ambiente. En cada estado, la solución después de la agitación fue un líquido de dispersión opaco.

[Tabla 1]

	Disolvente polar aprótico	Número de habilidad donante	Solubilidad de la celulosa ¹	Tiempo de disolución ² (minuto(s))
Ejemplo 1	N, N-Dimetilacetamida	27,8	©	10
Ejemplo 2	Dimetilsulfóxido	29,8	0	0,5
Ejemplo 3	N, N-Dimetilformamida	26,6	0	10
Ejemplo 4	1-Metil-2-pirrolidona	27,3	0	10
Ejemplo 5	Piridina	33,1	0	600
Ejemplo 6	N,N'-Dimetil propilenurea	29,3	0	≥300
Ejemplo 7	1,3-Dimetil-2-imidazolinona	27,8	©	60
Ejemplo 8	N,N,N,N-Tetrametilurea	29,6	©	≥300
Ejemplo 9	N,N,N,N-Tetraetilurea	-	0	-
Ejemplo 10	N,N'-Dimetilformamida	30,9	0	-
Ejemplo 11	N,N'-Dietilacetamida	32,2	0	-
Ejemplo 12	4-Metilpiridina	31,5	0	-
Ejemplo 13	2,6 Dimetilpiridina	33	0	-
Ejemplo 14	2,4,6-Trimetilpiridina	32,7	0	-

^{1.} ①: se puede disolver 9 por ciento en peso de la celulosa microcristalina.

o: se puede disolver 5 por ciento en peso de la celulosa microcristalina, pero la solución se vuelve ligeramente opaca cuando se disuelve 9% en peso de la celulosa microcristalina.

x: la celulosa microcristalina no puede ser disuelta.

2. tiempo de disolución de 9% en peso de la celulosa

[Tabla 2]

	Disolvente	Número de habilidad donante	Solubilidad de celulosa ¹	Tiempo de disolución² (minuto (s))
Ejemplo comparativo 1	Metanol	19	×	-
Ejemplo comparativo 2	Agua	18	×	-
Ejemplo comparativo 3	Formamida	24	×	-
Ejemplo comparativo 4	Piperidina	51	×	-

x: La celulosa microcristalina no puede ser disuelta.

o: se puede disolver 5 por ciento en peso de la celulosa microcristalina pero la solución se vuelve ligeramente opaca cuando se disuelve 9% en peso de la celulosa microcristalina.

2. tiempo de disolución del 9% en peso de la celulosa

Como se muestra en la Tabla 1, cada uno de los disolventes en los Ejemplos 1 a 14 que utilizaron un acetato de tetraalquilamonio y un disolvente polar aprótico fue capaz de disolver uniformemente el polisacárido en un estado cristalino dentro de un corto período de tiempo sin ningún tipo de tratamiento previo para el polisacárido. Por otro lado, el polisacárido no pudo ser disuelto en cada uno de los Ejemplos Comparativos 1 a 4 usando un disolvente prótico y acetato de tetrabutilamonio; y el Ejemplo Comparativo 5 usando acetato de tetrabutilamonio solo.

(Ejemplo 15)

5

10

30

El tiempo de disolución de la celulosa se midió de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó 0,24 g de la celulosa microcristalina. El tiempo de disolución de la celulosa fue de 50 minutos. La solución resultante se observó visualmente y se encontró que era transparente. Además, la solución tenía capacidad de flujo a temperatura ambiente. El disolvente usado en la presente invención que contiene un acetato de tetraalquilamonio y un disolvente polar aprótico fue capaz de disolver 15% en peso de la celulosa microcristalina.

(Ejemplo 16)

La celulosa se disolvió en la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó 0,8 g de celulosa microcristalina. La solución resultante se observó visualmente y se encontró que era transparente. Además, la solución tuvo capacidad de flujo a temperatura ambiente. El disolvente usado en la presente invención que contenía un acetato de tetraalquilamonio y un disolvente polar aprótico fue capaz de disolver 36% en peso de la celulosa microcristalina.

(Ejemplo 17)

El tiempo de disolución de la celulosa se midió de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó 0,14 g de una pasta de linter disponible en el mercado en lugar de la celulosa microcristalina. El tiempo de disolución de la celulosa fue de 450 minutos. La solución resultante se observó visualmente y se encontró que era transparente. Además, la solución tenía capacidad de flujo a temperatura ambiente. El disolvente usado en la presente invención contenía un acetato de tetraalquilamonio y un disolvente polar aprótico, que fue capaz de disolver con éxito la pulpa de linter.

(Ejemplo 18)

El algodón absorbente se disolvió en la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó 0,3 g de un algodón absorbente disponible en el mercado en lugar de la celulosa microcristalina. El tiempo de disolución del algodón absorbente fue de 360 minutos. La solución resultante se observó visualmente y se encontró que era transparente. Además, la solución tenía capacidad de flujo a temperatura ambiente. El disolvente usado en la presente invención que contenía un acetato de tetraalquilamonio y un disolvente polar aprótico fue capaz de disolver con éxito el algodón absorbente.

(Ejemplo 19)

(Formación de fibras)

La solución de celulosa obtenida en el Ejemplo 1 se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la solución se cargó en una jeringa y a continuación la jeringa se fijó a una máquina de hilado que tenía una función de extrusión. La solución fue expulsada desde una boquilla que tenía un diámetro de poro de 0,30 mm de diámetro en un baño de metanol a temperatura normal, y después se eliminó el acetato de tetrabutilamonio y la N,N-dimetilacetamida. A continuación, la celulosa fibrosa expulsada se estiró a una relación de 1,2, y después el producto estirado se lavó con agua a 6° C, se secó con un rodillo de calentamiento en seco a 100° C, y se enrolló. La FIG. 4, muestra una fotografía de la fibra de celulosa resultante.

(Ejemplo 20)

(Formación de películas)

La solución obtenida en el Ejemplo 1 se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la solución se vertió sobre un substrato de vidrio y luego el sustrato de vidrio se sumergió en un baño de metanol, a fin de eliminar el acetato de tetrabutilamonio y la N,N-dimetilacetamida. A continuación, el sustrato de vidrio se secó a temperatura ambiente y después se desprendió una película del sustrato de vidrio. Así, se obtuvo una película de celulosa. La FIG. 5 muestra una fotografía de la película de celulosa resultante.

La película resultante fue excelente en transparencia. Además, la película resultante tuvo una resistencia a la tracción de 98 MPa, un módulo de elasticidad de 4.627 MPa, y una distorsión de 9,7%. En otras palabras, la película poseía una resistencia suficiente.

(Ejemplo 21)

10

15

25

30

5 (Derivatización 1 del polisacárido)

Se añadieron 1,1 gramos de anhídrido acético a la solución obtenida en el Ejemplo 1, y después la mezcla se agitó durante 40 minutos con un agitador con calefacción calentado a 70° C. Así, se obtuvo la solución de la reacción. La solución de la reacción resultante se goteó sobre agua destilada mientras que se agitaba el agua destilada, y luego el sistema se lavó hasta que el acetato de tetrabutilamonio, la N,N-dimetilacetamida, el anhídrido acético, y el ácido acético se eliminaron por completo. Así, se obtuvo un derivado de celulosa 1. Se confirmó por análisis de IR que el derivado de celulosa 1 resultante se había lavado completamente.

El derivado de celulosa 1 resultante y un triacetato de celulosa comercialmente disponible se sometieron a análisis de IR, y después se compararon los espectros de IR resultantes entre sí. La FIG. 6 muestra los espectros de IR. Se confirmó a partir de los espectros de IR que el derivado 1 de la celulosa resultante era un acetato de celulosa. Una banda de absorción del grupo hidroxi (3600 cm⁻¹) casi desapareció en el acetato de celulosa resultante y por lo tanto se asumió un grado de sustitución (DS) de aproximadamente 3.

(Ejemplo 22)

(Derivatización 2 del polisacárido)

Se obtuvo un derivado 2 de celulosa de la misma manera que en el Ejemplo 21, excepto que se utilizó 0,35 g de cloruro de butilo en lugar de anhídrido acético.

El derivado de celulosa resultante 2 y un butirato de celulosa comercialmente disponible se sometieron a análisis de IR, y después los espectros de IR resultantes se compararon entre sí. La FIG. 7 muestra los espectros de IR. Se confirmó a partir de los espectros de IR que el derivado 2 de la celulosa resultante era un butirato de celulosa. Se asumió un grado de sustitución (DS) de aproximadamente 2 sobre la base de la comparación entre los espectros de IR del butirato de celulosa resultante y la butilcelulosa disponible comercialmente.

El butirato de celulosa resultante fue soluble en acetona, metanol, y N,N-dimetilacetamida.

Como se describió anteriormente, por medio del disolvente usado en la presente invención un polisacárido puede ser disuelto de manera uniforme dentro de un corto período de tiempo, independientemente de la forma cristalina del polisacárido. Además, según el disolvente, un tratamiento previo para el polisacárido tal como uno convencional se hace innecesario. Además, la solución que contiene el polisacárido de la presente invención tiene una excelente fluidez y una excelente procesabilidad de conformación. Por lo tanto, la presente invención se puede aplicar a una amplia variedad de campos técnicos en donde se produce una solución que contiene polisacárido y un artículo conformado del polisacárido.

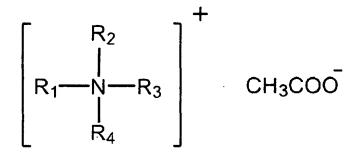
REIVINDICACIONES

1. Una solución de un polisacárido en un disolvente que se usa para disolver el polisacárido, la solución comprende el disolvente y el polisacárido, el disolvente comprende:

un acetato de tetraalquilamonio representado por la siguiente fórmula; y

5 un disolvente polar aprótico, en donde el contenido del disolvente polar aprótico en el disolvente es de 35% en peso o más y el disolvente polar aprótico tiene un número de habilidad donante de 20 a 50

[Chem. 1]



donde R₁, R₂, R₃, y R₄ representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono:

- El número de habilidad donante es una medida de la propiedad de donación de un par de electrones con la acción de una molécula de disolvente como base de Lewis, y se refiere a un valor absoluto cuando la entalpía de la reacción entre 3 moles/l a 10 moles/l de SbCl₅ y la molécula de disolvente en 1,2-dicloroetano está representada en una unidad de kcal/mol (4,184 kJ/mol).
- 2. La solución según la reivindicación 1, en donde el acetato de tetraalquilamonio comprende acetato de tetrabutilamonio.
 - 3. La solución según la reivindicación 1 o 2, en donde el disolvente polar aprótico comprende al menos uno seleccionado de un disolvente a base de amida, un disolvente a base de sulfóxido, y un disolvente a base de piridina.
- 4. La solución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el disolvente polar aprótico comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N,N-dimetilacetamida, N N-dietilacetamida , sulfóxido de dimetilo, N-metil-2-pirrolidona, N,N'-dimetilpropilenurea, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, tetrametilurea, tetraetilurea, piridina y 4-metilpiridina, y derivados de los mismos.
 - 5. La solución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polisacárido comprende celulosa, hemicelulosa, almidón, y quitina.
- 25 6. Un método de producción de un artículo conformado, el método comprende las etapas de:

preparación de una solución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y

formación de un artículo conformado utilizando la solución.

7. Un método para producir un derivado de polisacárido, el método comprende las etapas de:

preparación de una solución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y

30 realización de la derivatización del polisacárido mediante el uso de la solución.

FIG. 1

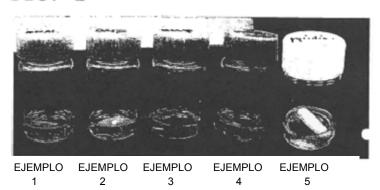
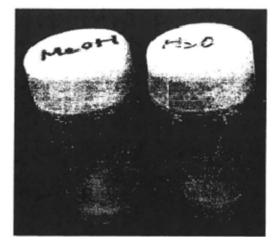
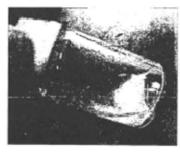


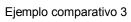
FIG. 2



Ejemplo comparativo 1 Ejemplo comparativo 2

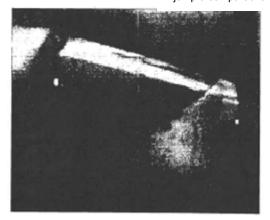
FIG. 3







Ejemplo comparativo 4



Ejemplo comparativo 5

FIG. 4



FIG. 5



FIG. 6

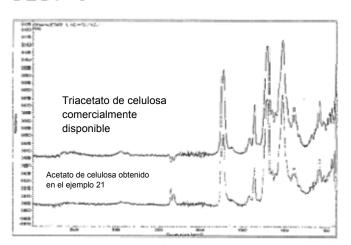


FIG. 7

