



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105229057 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 06

- (21) 申请号 201480028632. 7 *D21H 17/24*(2006. 01)
- (22) 申请日 2014. 03. 18 *D21H 17/25*(2006. 01)
- (30) 优先权数据 *D21H 21/14*(2006. 01)
- 1304939. 0 2013. 03. 18 GB *D21H 21/28*(2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日 *C09D 5/02*(2006. 01)
- 2015. 11. 17 *C09D 7/12*(2006. 01)
- (86) PCT国际申请的申请数据 *C09D 101/02*(2006. 01)
- PCT/GB2014/050859 2014. 03. 18 *C09D 197/02*(2006. 01)
- (87) PCT国际申请的公布数据 *C04B 24/38*(2006. 01)
- W02014/147393 EN 2014. 09. 25 *C04B 16/02*(2006. 01)
- (71) 申请人 塞鲁康普有限公司
- 地址 英国法夫
- (72) 发明人 D·赫普沃斯 E·惠尔
- (74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
- 72002
- 代理人 过晓东
- (51) Int. Cl.
- C08H 8/00*(2006. 01)
- C08J 3/12*(2006. 01)
- C08L 1/02*(2006. 01)
- C08L 97/02*(2006. 01)
- D21H 17/02*(2006. 01)

权利要求书3页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称
纤维素颗粒材料

(57) 摘要

本发明涉及在水基体系中用作补强剂的植物衍生含纤维素颗粒和由植物材料制备含纤维素颗粒的方法,该方法包括用过氧化物试剂处理所述植物材料。所述方法可被控制以生产粘度至多约2500cp 的含纤维素颗粒。

1. 植物衍生纤维素颗粒材料,其包括少于 30wt%的可提取葡萄糖;以及量为起始植物材料中可提取木糖量的至少 3%的可提取木糖。

2. 权利要求 1 的植物衍生纤维素颗粒材料,其包括少于 60wt%的纤维素。

3. 权利要求 1 的植物衍生纤维素颗粒材料,其包括量为起始植物材料中可提取木糖量的 3-10%的可提取木糖。

4. 权利要求 3 的植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述植物材料衍生于甜菜。

5. 权利要求 1 的植物衍生纤维素颗粒材料,其包括量为起始植物材料中可提取木糖量至少 10%的可提取木糖。

6. 权利要求 1-5 之一的植物衍生纤维素颗粒材料,其具有非碳水化合物的含量为 20-50%干重。

7. 权利要求 1-6 之一的植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述材料在水中 1wt%干重浓度下的粘度少于 1000cp。

8. 前述权利要求之一的植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述颗粒的平均主要尺寸为 1-250 μm ,优选平均主要尺寸为 10-100 μm 或 70 μm 。

9. 前述权利要求之一的植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述颗粒的保水能力为 90-99.5%重量。

10. 前述权利要求之一的植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述颗粒的纤维素含量为 45-60wt%,平均主要尺寸为 10-70 μm ,粘度为少于约 1000cp。

11. 制备在水中 1wt%干重浓度下粘度至少为 2500cp 的含纤维素颗粒材料的方法,该方法包括以下步骤:

(i) 使草本植物材料与过氧化物试剂和水相接触;

(ii) 将由 (i) 所得混合物加热到 30-110°C 的温度,并保持该混合物在 30-110°C 的温度下,直至所述混合物的 pH 下降至少 2 个 pH 单位;和

(iii) 分离所述含纤维素颗粒。

12. 权利要求 11 的方法,其中所述草本植物材料包括大于 30%体积的实质细胞材料。

13. 权利要求 11 或 12 的方法,其中所述草本植物材料包括少于约 10wt%木质纤维素。

14. 权利要求 11-13 之一的方法,其中所述植物材料是根蔬菜,优选胡萝卜或甜菜。

15. 权利要求 11-14 之一的方法,其中所述植物材料是土豆。

16. 权利要求 11-15 之一的方法,其中步骤 (i) 包括机械处理所述蔬菜材料,以使其包括主要尺寸小于 10mm 的颗粒。

17. 权利要求 11-16 之一的方法,其中步骤 (ii) 包括当所述混合物被保持在所述温度下时,机械均质化该混合物,和 / 或其中步骤 (ii) 包括在所述时间段结束后将所述混合物冷却,然后机械均质化该混合物。

18. 权利要求 11-17 之一的方法,其中在步骤 (ii) 中将所述混合物加热到 70-100°C 的温度,并保持在 70-100°C 的温度下。

19. 权利要求 11-18 之一的方法,其包括降低步骤 (iii) 产物水含量的步骤。

20. 权利要求 11-19 之一的方法,其中所述过氧化物试剂包括过氧化氢、有机过氧化物或无机过氧化物。

21. 权利要求 11-20 之一的方法,其中所述方法在没有碱或酸试剂存在下实施。

22. 权利要求 11-21 之一的方法,其中所述方法在没有 pH 改性添加剂存在下实施,或者其中用来分解所述蔬菜材料的唯一化学处理是步骤 (ii) 的过氧化物化学处理。

23. 权利要求 11-21 之一的方法,其中所述方法包括使所述含纤维素颗粒与氧化剂相接触的额外步骤 (iv)。

24. 权利要求 23 的方法,其中所述氧化剂包括次氯酸钠。

25. 权利要求 23 或 24 的方法,其中在与所述氧化剂接触前,用水洗涤所述含纤维素颗粒。

26. 权利要求 11-25 之一的方法,其中所述方法是一锅法,即整个过程可以基本上在一个步骤中在单个反应器中实施。

27. 权利要求 11-25 之一的方法,其中所述方法以连续过程在反应器中实施。

28. 根据权利要求 11-27 之一的方法得到的含纤维素颗粒。

29. 权利要求 1-10 之一的植物衍生纤维素颗粒材料或权利要求 28 的含纤维素颗粒作为补强剂的用途。

30. 权利要求 1-10 之一的植物衍生纤维素颗粒材料或权利要求 28 的含纤维素颗粒作为粘度改进剂的用途。

31. 权利要求 1-10 之一的植物衍生纤维素颗粒材料或权利要求 28 的含纤维素颗粒在混凝土中的用途。

32. 权利要求 1-10 之一的植物衍生纤维素颗粒材料或权利要求 28 的含纤维素颗粒在水泥中的用途。

33. 包括少于约 10wt% 植物衍生纤维素颗粒材料的组合物,其中所述植物衍生纤维素颗粒材料包括少于 30wt% 可提取葡萄糖;以及量为起始植物材料中可提取木糖量至少 3% 的可提取木糖。

34. 权利要求 33 的组合物,其包括少于约 5wt%,例如少于约 2wt% 的植物衍生纤维素颗粒材料。

35. 权利要求 33 或 34 的组合物,其包括少于约 1wt% 的植物衍生纤维素颗粒材料。

36. 水泥组合物,其包括粘合剂和少于约 10wt% 的植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述植物衍生纤维素颗粒材料包括少于 30wt% 可提取葡萄糖;以及量为起始植物材料中可提取木糖量至少 3% 的可提取木糖。

37. 混凝土组合物,其包括粘合剂、骨料和少于约 10wt% 的植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述植物衍生纤维素颗粒材料包括少于 30wt% 可提取葡萄糖;以及量为起始植物材料中可提取木糖量至少 3% 的可提取木糖。

38. 漆料组合物,其包括粘合剂和少于约 10wt% 的植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述植物衍生纤维素颗粒材料包括少于 30wt% 可提取葡萄糖;以及量为起始植物材料中可提取木糖量至少 3% 的可提取木糖。

39. 食品组合物,其包括少于约 10wt% 的植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述植物衍生纤维素颗粒材料包括少于 30wt% 可提取葡萄糖;以及量为起始植物材料中可提取木糖量至少 3% 的可提取木糖。

40. 化妆品组合物,其包括粘合剂和少于约 10wt% 的植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述植物衍生纤维素颗粒材料包括少于 30wt% 可提取葡萄糖;以及量为起始植物材料中

可提取木糖量至少 35%的可提取木糖。

41. 纸,其包括少于约 40wt%的植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述植物衍生纤维素颗粒材料包括少于 30wt%可提取葡萄糖;以及量为起始植物材料中可提取木糖量至少 3%的可提取木糖。

42. 用于复合材料的组合物,该组合物包括树脂和至多约 90wt%植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述植物衍生纤维素颗粒材料包括少于 30wt%可提取葡萄糖;以及量为起始植物材料中可提取木糖量至少 3%的可提取木糖。

43. 复合材料,其包括树脂和至多约 90wt%植物衍生纤维素颗粒材料,其中所述植物衍生纤维素颗粒材料包括少于 30wt%可提取葡萄糖;以及量为起始植物材料中可提取木糖量至少 3%的可提取木糖。

纤维素颗粒材料

发明领域

[0001] 本发明涉及利用过氧化物试剂由植物材料制备含纤维素的颗粒的方法、所述颗粒、及包含该颗粒的组合物。可以控制所述方法以提供在水中具有宽粘度范围的含纤维素的颗粒。所述含纤维素的颗粒可在水基体系中用作流变改性剂和补强剂,例如漆料。

[0002] 发明背景

[0003] 纤维素形成植物细胞壁的基本结构组分,在其中其以纤维素纤维的形式存在。使用从植物材料中提取的纤维素引人关注,因为通常纤维素具有良好的强度、刚度、生物可降解性及可再生性。例如,已知利用来自大麻和亚麻的粗植物纤维来增强如塑料和环氧树脂等材料。已知利用化学改性的纤维素如羟乙基纤维素来提高水性介质如乳液的粘度。

[0004] 然而,这些化学改性纤维素的生产是能量密集型的,包括多个处理步骤。纤维素纤维被分解成微纤维和纳米纤维的子结构。最近,利用这些高度纯化的纤维素子结构作为添加剂来改性材料的物理性质已引起关注。特别是,已知的是一些微纤维和纳米纤维纤维素的组合物可在水中具有高粘度。这样的高粘度组合物可作为粘度改性剂使用。

[0005] 加工未处理的植物材料以得到微纤维和纳米纤维纤维素组合物也是能量密集型的,并涉及多个阶段,包括各种化学处理和通过如剪切混合或高压释放或通过研磨、过滤和挤压的均化。通常,所需加工阶段的数量越大,生产最终产品所需的能量越多。需要替代的和/或改进的粘度改性剂。需要提供可以由植物生产且能够用作粘度改性剂的替代的含纤维素材料。需要提供更简单、耗能较低的由植物生产高粘度含纤维素材料的方法。此外,一些通常使用的化学处理步骤,如植物材料的酸或碱水解,可能需要较长的时间。需要提供更有效的由植物提取有用的含纤维素材料的方法。更具体地,需要提供更有效的由植物生产高粘度含纤维素材料的方法。

[0006] 大多数由植物生产含纤维素组合物的已知方法生产具有特定特性粘度或在水中特定浓度下测量得到窄粘度范围的组合物。因此,为了得到宽范围不同粘度级别的含纤维素材料,生产商必须在不同反应体系之间改变。这会涉及清洗反应器从而改变反应体系和产品。这在停工时间和试剂损失方面造成浪费。如果能有一个分解植物材料的反应体系,其可以容易地被控制用来生产具有从宽的可能粘度范围内选择的预定粘度的含纤维素材料,将是有利的。

[0007] 此外,希望所述宽范围的粘度是所述材料在水中低浓度下如小于等于 1wt% (除非额外说明,这里所有的重量 (wt) 都指干重) 所能实现的宽范围粘度。这不是可以轻易实现的,因为植物材料的化学/生物分解涉及还没有完全理解的复杂机制。还希望提供制备含纤维素材料的方法,该方法能够提供并可以被控制地提供具有不同粘度的含纤维素组合物,即可控制以提供在水中低浓度下具有相对高粘度的含纤维素组合物和在水中低浓度下具有相对低粘度的含纤维素组合物。

[0008] 对于由植物加工得到的含纤维素材料的许多最终应用,都需要对所述材料进行脱色至一定程度。对由植物制备得到的含纤维素材料的脱色常常涉及额外的化学/生物处理,其会增加整体的加工时间并可能降低产率。因此希望提供改进和有效的制备该类加工

生物材料的方法,该方法涉及对所述材料脱色,且该方法可被控制以提供具有不同粘度的含纤维素组合物。还需要由植物制备高粘度含纤维素材料的方法,该方法也涉及对所述材料脱色。

[0009] 本发明试图提供由植物生产含纤维素材料的新方法,其减轻一个或多个上述问题。此外,本发明试图提供包括纤维素的新组合物以及其用途。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及由植物衍生的含纤维素的颗粒材料。该含纤维素的颗粒包括植物细胞壁材料并可用作水基体系中的流变改性剂。

[0012] 依据本发明的第一个方面,提供了一种植物衍生的纤维素颗粒材料,其包括少于30wt%的可提取葡萄糖,量至少为起始植物材料中可提取木糖量的3%的可提取木糖,以及含量少于60%干重的纤维素。

[0013] 依据本发明的第二个方面,提供了在水中1干重%的浓度下粘度少于2500cp的含纤维素的颗粒材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0014] (i) 使草本植物材料与过氧化物试剂及水接触;

[0015] (ii) 将来自(i)的混合物加热到30-110°C的温度,并将该混合物保持在30-110°C的温度,直到混合物的pH值下降至少约2个pH单位;和

[0016] (iii) 分离含纤维素的颗粒。

[0017] 优点是,在本发明的第二方面中,已经发现使用过氧化物试剂来处理植物材料在生产第一方面中所述的含纤维素的颗粒,特别是低至中等粘度含纤维素的颗粒,是极其有效的。本发明的方法通过仅使用一种化学试剂来分解植物材料,即过氧化物试剂,因此是相对简单、有效的方法。此外,本发明方法可以相对容易地控制,以生产在水中具有相对低粘度的含纤维素的颗粒。特别是所述含纤维素的颗粒的粘度可以通过监控步骤(ii)中反应混合物的pH来控制。而且本发明方法可以控制从而提供脱色的含纤维素的颗粒而无需使用额外的化学/生物试剂。

[0018] 本发明的第三个方面涉及用本发明方法所得到的含纤维素的颗粒。

[0019] 在本发明方法中,植物材料被分解成含植物细胞壁材料的颗粒。这些颗粒包括植物细胞壁材料,保持了植物细胞壁的一些特性,且非常重要地具有在水中溶胀的能力。所述颗粒具有良好的保水能力,且该性质有助于它们作为粘度改性剂应用于水基体系中,包括:涂料,如环氧树脂基涂料;聚氨酯基涂料;丙烯酸树脂基涂料;家庭和个人护理产品,如洗发水或面霜;和混凝土。也发现它们具有良好的剪切变稀性能和良好的机械性能,如强度,并能有利地减少纸张组合物的孔隙率。

[0020] 本发明的其它方面涉及所述含纤维素的颗粒的用途,以及包括该含纤维素的颗粒的组合物。这些是环境友好的配制剂。

[0021] 附图简述

[0022] 图1是实施例1所述的本发明方法的pH和粘度对时间曲线图。

[0023] 本发明的详细说明

[0024] 除非额外说明,本文所说的含纤维素的颗粒和纤维素颗粒材料应被解释为由本文所述方法得到的任何含有纤维素的材料。这些说法不应被解释为排除任何其它材料,而是该颗粒含有或包括纤维素。

[0025] 除非额外说明,这里所说的非葡萄糖的单糖可提取含量指含纤维素的颗粒或纤维素颗粒不溶于醇的级份在至少 100°C 下与 2M 三氟乙酸接触 4 小时,通过水解可提取的所规定单糖的量。

[0026] 除非额外说明,这里所说的葡萄糖可提取含量指含纤维素的颗粒或纤维素颗粒或起始植物材料不溶于醇的级份在 120°C 下与 72% (w/v) 硫酸接触 4 小时,通过水解可提取的葡萄糖的量。

[0027] 除非额外说明,wt% 值指酸解后从已知干重的颗粒材料中所分离的特定化合物的可提取量。

[0028] 除非额外说明,绝对%值指酸解后从颗粒材料中所分离的特定化合物的可提取量相对于酸解后从起始植物材料中所分离的特定化合物的可提取量的百分比。

[0029] 除非额外说明,这里所说的起始植物材料为用于本发明方法中的草本植物材料。所说的起始植物材料还是已经均化成浆但在任何化学处理之前的植物材料。

[0030] 除非额外说明,这里所说的“过氧化物方法”是指使用过氧化物试剂在施加热度的情况下对植物材料的处理。除非额外说明,这里所说的“过氧化物加氧化剂 / 漂白剂方法”或“整个方法”是指用过氧化物试剂处理植物材料,随后用氧化剂 / 漂白剂处理。

[0031] 除非额外说明,这里所述的含纤维素的颗粒的粘度是在 20°C 用 Brookfield 粘度计使用 RV 转子在 10rpm 下测定的所述颗粒在水中 1% 干重浓度下的粘度。

[0032] 除非额外说明,这里所说的“高粘度”含纤维素的颗粒是那些根据上述方法测量的粘度大于约 2500cp 的颗粒。

[0033] 除非额外说明,这里所说的“低粘度”含纤维素的颗粒是那些根据上述方法测量的粘度小于约 2000cp,如小于约 1000cp,的颗粒。

[0034] 除非额外说明,术语“大约”通过规定给定的数值略高或略低于端点以允许测试方法或装置中的偏差来为数值范围的端点提供灵活性。该术语的灵活度可由特定的变量决定,并在本领域技术人员知识范围之内,基于经验和这里的相关描述来确定。

[0035] 含纤维素的颗粒

[0036] 本发明的第一方面提供了植物衍生的纤维素颗粒材料,其包括少于 30wt% 可提取葡萄糖,以及量至少为起始植物材料中可提取木糖量的 5% 的可提取木糖。

[0037] 在本发明方法中,所述植物材料被分解成包括植物细胞壁材料的含纤维素的颗粒。植物细胞壁材料包括纤维素、半纤维素(比如木葡聚糖、木聚糖、甘露聚糖和葡甘露聚糖)、果胶、和蛋白质如糖蛋白。所述颗粒可以包括植物细胞、植物细胞壁和植物细胞壁聚合物组分的松散组合,其可以是,例如由纤维素、半纤维素、果胶和蛋白质形成的凝胶碎片。在本发明方法中,相信植物细胞壁的分解是通过果胶和半纤维素的部分降解和随后的果胶单糖和半纤维素单糖的提取而发生的。然而,相信本发明方法不会降解所述纤维素材料,从而保留了细胞壁的一些特性 / 结构。还相信过氧化物试剂断裂细胞壁多糖结构中的共价键,松动细胞壁结构,导致本发明含纤维素的颗粒能够用水溶胀。这种水溶胀的能力有助于本发明颗粒表现出有利的流变改性性质。

[0038] 所述含纤维素的颗粒不溶于水。不溶于水是指在水中小于等于 1wt% (固体) 的浓度下,所述含纤维素的颗粒是离散的颗粒。离散颗粒是使用光学显微镜在 100 倍放大下可以观察到的颗粒。该含纤维素的颗粒优选平均主要尺寸为 1-250 μm 。该颗粒的平均主要

尺寸可以大于 10 μm 和至多 200 μm 。优选它们的平均主要尺寸为 10-70 μm 或 30-70 μm 。该平均主要尺寸可通过光学显微镜测量。所述颗粒可通过将几滴亚甲基蓝加到载片上完全水和的颗粒的稀悬浮液中而染色。利用显微镜目镜上的 DYN0-eye 相机 (USB) 和与照相机连接的计算机的 Dynocapture2.0 软件, 在 100 倍放大下观察该颗粒。通过图像分析测量颗粒的最大尺寸。

[0039] 优选所述含纤维素的颗粒包含少于 5wt%, 优选少于 3wt%, 的微纤维材料, 其含量为反复洗涤后通过 10 μm 过滤器, 随后在 150°C 干燥洗涤物所得材料的量。

[0040] 所述含纤维素的颗粒优选包括纤维素的量少于 60wt%, 优选至多 59wt%, 更优选至多 55wt%。优选含纤维素的颗粒包含纤维素的量至少 40wt% 或 45wt%。在一个实施方案中, 所述含纤维素的颗粒包括纤维素的量为 50wt% 至少于 60wt% 或少于 53wt% 至 58wt%。

[0041] 在一个实施方案中, 所述含纤维素的颗粒包括纤维素的量少于约 60wt%, 例如少于约 59wt%, 少于约 58wt%, 少于约 55wt%, 少于约 53wt%, 少于约 50wt%, 少于约 45wt%, 少于约 40wt%。

[0042] 在一个实施方案中, 所述含纤维素的颗粒包括纤维素的量大于约 40wt%, 例如大于约 45wt%, 大于 50wt%, 大于约 53wt%, 大于约 55wt%, 大于约 58wt%, 大于约 59wt%, 例如至多约 60wt%。

[0043] 优选所述含纤维素的颗粒包含除纤维素外多糖的量为 4-6wt%。

[0044] 优选所述含纤维素的颗粒包括少于 2wt% 半纤维素和少于 10wt% 的果胶。纤维素的含量及其它多糖的含量可通过如下标准方法测量: 将所述材料的一个样品转变成不溶于醇的残留物, 然后在 120°C 用 2M 三氟乙酸酸解一部分该残留物 1 小时。这得到水解物和不可水解的纤维素 / 多糖残留物。将所述水解物干燥并重新悬浮在蒸馏水中。然后用 HPLC 分析该溶液中单糖含量。

[0045] 所述纤维素颗粒材料包括的可提取木糖的量至少是起始植物材料中可提取木糖量的至少 5%。或者, 纤维素颗粒材料包括至少 10% 起始植物材料中可提取木糖的量, 例如至少 20%, 至少 30%, 至少 40% 起始植物材料中可提取木糖量的可提取木糖。

[0046] 或者, 相对于起始植物材料中的可提取木糖的量, 纤维素颗粒材料包括至少 3wt%, 例如至少 5% 可提取木糖。或者, 相对于起始植物材料中的可提取木糖的量, 纤维素颗粒材料包括至少 10% 可提取木糖, 例如至少 20%, 至少 30%, 至少 40% 起始植物材料中可提取木糖的量的可提取木糖。

[0047] 或者, 所述纤维素颗粒材料包括的可提取木糖的量至少是起始植物材料中可提取木糖量的 4%。或者, 纤维素颗粒材料包括至少 5% 起始植物材料中可提取木糖的量, 例如至少 6%, 至少 7%, 至少 8%, 至少 9% 起始植物材料中可提取木糖量的可提取木糖。

[0048] 或者, 所述纤维素颗粒材料包括的可提取木糖的量少于起始植物材料中可提取木糖量的 10%。或者, 纤维素颗粒材料包括少于 9% 起始植物材料中可提取木糖的量, 例如少于 8%, 少于 7%, 少于 6%, 少于 5%, 少于 4%, 起始植物材料中可提取木糖量的可提取木糖。

[0049] 或者, 相对于起始植物材料中的可提取木糖的量, 纤维素颗粒材料包括少于 70% 可提取木糖。或者, 相对于起始植物材料中的可提取木糖的量, 纤维素颗粒材料包括少于 60% 可提取木糖, 例如少于 55% 起始植物材料中可提取木糖的量的可提取木糖。

[0050] 在一个可替代的实施方案中,所述纤维素颗粒材料从甜菜衍生得到并包括至少约 0.5wt%,例如至少约 1wt%,至少约 1.5wt%,例如至少约 1.6wt%,至少约 1.7wt%,至少约 1.8wt%,至少约 1.9wt%,例如约 2wt%的可提取木糖。

[0051] 在一个可替代的实施方案中,所述纤维素颗粒材料从甜菜衍生得到并包括至少约 0.5wt%,例如至少约 1wt%,至少约 1.5wt%,例如至少约 1.6wt%,至少约 1.7wt%,至少约 1.8wt%,至少约 1.9wt%,例如约 2wt%的可提取木糖,其中起始甜菜植物材料中的可提取木糖的量约为 20%。

[0052] 在一个可替代的实施方案中,所述纤维素颗粒材料从胡萝卜衍生得到并包括至少约 0.8wt%,例如至少约 0.9wt%,例如约 1.0wt%的可提取木糖,其中起始胡萝卜植物材料中的可提取木糖的量约为 2.0%。

[0053] 所述纤维素颗粒材料包括少于 30wt%的可提取葡萄糖。或者,所述纤维素颗粒擦了包括少于 25wt%可提取葡萄糖,例如少于 20wt%,少于 19wt%,少于 18wt%,少于 17wt%,少于 16wt%,少于 15wt%可提取葡萄糖。

[0054] 在一个可替代的实施方案中,所述纤维素颗粒材料衍生于甜菜并包括少于约 25wt%,例如少于约 20wt%,少于约 15wt%,例如约 13wt%的可提取葡萄糖,其中起始甜菜植物材料中的可提取葡萄糖的量约为 7wt%。

[0055] 在一个可替代的实施方案中,所述纤维素颗粒材料衍生于胡萝卜并包括少于约 25wt%,例如少于约 20wt%,例如约 19wt%的可提取葡萄糖,其中起始甜菜植物材料中的可提取葡萄糖的量约为 11wt%。

[0056] 在一个实施方案中,所述纤维素颗粒材料包括少于约 1wt%,例如少于约 0.5wt%,例如少于约 0.2wt%,例如基本没有甘露糖。在一个实施方案中,所述纤维素颗粒材料包括少于约 1wt%,例如少于约 0.5wt%,例如少于约 0.2wt%,例如基本没有鼠李糖。

[0057] 在一个实施方案中,纤维素微粒材料可包含均聚半乳糖聚糖、(1-4)- β -D-半乳糖聚糖、木葡聚糖、(1-4)- β -D-木聚糖和(1-4)- β -D-阿拉伯木聚糖中的一种或多种多糖。在一个实施方案中,纤维素微粒材料可包含完全甲基酯化的均聚半乳糖聚糖、部分甲基酯化均聚半乳糖或完全去酯化均聚半乳糖。在一个实施方案中,纤维素颗粒材料可以包含一种或多种糖蛋白。例如,在一个实施方案中,纤维素颗粒材料可包括 extensin。利用如 Møller I, Marcus SE, Haeger A, Verhertbruggen Y, Verhoef R, Schols H, Ulvskov P, Mikkelsen JD, Knox JP, Willats W. 等人在(2007)通过分级聚类碳水化合物微阵列结合谱从植物细胞壁聚糖中高通量筛选单克隆抗体 Glycoconj J. 25(1):37-48 中所述的 CoMPP glycoarray 方法,可以容易地确定该组分的存在。

[0058] 所述含纤维素的颗粒优选包含 20-50wt%,优选 35-48wt%,非糖类(即非碳水化合物)组分。该组分包括蛋白质,如糖蛋白。

[0059] 所述含纤维素的颗粒可以是水和的,并优选保水能力为 90-99.5wt%的水。该保水能力的测量是通过将所述颗粒分散在水中使其完全水和,然后用 10 μ m 滤纸将其过滤出来,在过滤过程中不施加压力,一旦液体停止排出,收集滤纸中的材料并称重,然后用设置在 150°C 的水分测定仪干燥,重新称重以确定存在的水量。

[0060] 所述含纤维素的颗粒的粘度可至多 2500cp,例如至多 1000cp 和优选粘度至少 10 或至少 100cp。在此实施方案中,所述颗粒的保水能力在 93-96wt%水的范围内。优选,它

们的平均主要尺寸为 10-70 μm 或至 100 μm , 且包括纤维素的量为 45 或 50 至少于 60wt%。这些高粘度含纤维素的颗粒可用作水基体系的粘度改进剂, 可加入相对大的量以实现所需的粘度, 同时增加从该水基体系得到的基本干燥和 / 或固化的复合材料的机械强度。换言之, 这些颗粒可作为水基体系的补强剂而不对所述体系的粘度有太大的影响。此外, 这些颗粒可以在干燥和固化所述涂料的过程中提供抗裂性质。例如, 在丙烯酸涂料中加入 3% 干重能够使所述涂料的聚结剂含量降低而不造成涂料在干燥过程中开裂。这是有利的, 因为所述聚结剂是一种溶剂, 而降低其含量将改善所述涂料的环保认证。在丙烯酸涂料中加入 3% 干重还提高丙烯酸涂料的耐擦洗性。所述低粘度颗粒也是剪切变稀的, 但在低剪切下起始于比所述高粘度材料低的粘度。

[0061] 所述含纤维素的颗粒可具有至多 7500-8000cp 的粘度。它们可以是高粘度的颗粒, 粘度为 2500 或 3000 至 7000cp, 或者它们可以是低粘度的颗粒, 粘度为 10-1000cp。

[0062] 所述颗粒的粘度可以大于约 2500cp, 例如至少约 3000cp, 例如至少约 3200cp, 至少约 3500cp, 至少约 4000cp, 至少约 5000cp, 至少约 5500cp, 至少约 6000cp, 至少约 7000cp, 至少约 7500cp, 例如至多 8000cp。

[0063] 所述颗粒的粘度可小于约 8000cp, 例如小于约 7500cp, 小于约 7000cp, 小于约 6000cp, 小于约 5500cp, 小于约 5000cp, 小于约 4000cp, 小于约 3500cp, 小于约 3200cp, 小于约 3000cp, 例如约 2500cp。

[0064] 所述颗粒的粘度可以是 2500 或 3000 或 4000cp 或更高, 优选该颗粒的粘度为 3500-5500cp。在该实施方案中, 所述颗粒的保水能力在 97-99.5wt% 水的范围内。优选, 它们的平均主要尺寸为 10-70 μm 或至 100 μm , 且包括纤维素的量为 45 或 50 至少于 60wt%。这些高粘度含纤维素的颗粒可用作水基体系的粘度改进剂, 只需要相对小的量即可实现所需的粘度。此外, 所述体系的粘度在低剪切下提高得很大和在高剪切下提高少得多。换言之, 所述含纤维素的颗粒在水基体系中是非常剪切变稀的, 和在该体系中可用作流变改性剂。这是有利的, 例如对于需要使用重的添加剂如颜料的静止配制剂, 如罐中涂料, 的防沉降, 但是需要在例如将涂料通过喷涂或刷涂施加到一表面上时高剪切速率下的良好流动性。

[0065] 本发明含纤维素的颗粒的另一个优点是, 在水基配制剂中, 所述颗粒对 pH 非常不敏感, 即在 pH 为 2-14 之间, 例如 3-12 之间, 没有可测量的粘度变化。这不同于许多其它粘度改性产品, 如羟乙基纤维素 (HEC) 就对该范围内的 pH 敏感。

[0066] 含纤维素的颗粒材料的制备方法

[0067] 步骤 (i)

[0068] 本发明方法的步骤 (i) 包括使草本植物材料与过氧化物试剂和水相接触从而提供植物、过氧化物试剂和水的混合物。

[0069] 植物材料

[0070] 本发明使用的植物材料是草本植物材料。“草本”是明确的植物术语, 指单年、一年两次或四季不断的维管植物。它们的特征还在于它们每个生长季后都会死亡的地上茎。对于一年两次和四季不断的品种, 在随后的季节中由地下器官, 如茎或根贮藏器官、块茎, 重新生长。这与木本植物不同, 其茎每季恢复生长, 并由此形成年轮。与本发明相关的草本植物的特定性质是在其组织中大量的初级壁。特别是在实质组织中可发现它们。本领域技

术人员知道,没有草本维管植物器官是完全由实质或完全由初级壁组成,因为带有二级壁的维管元素从来都不是最简单的器官。然而,应理解的是,由富含多糖的初级细胞壁组成的植物材料也发生在两组是不维管植物的植物中:苔藓和 charophycean 绿藻。为了本发明,“草本”还包括由这些组植物得到的生物质。本发明方法所用的植物材料因此包括蔬菜,例如根茎蔬菜,和水果。根茎蔬菜的实例包括胡萝卜、甜菜(这里也称为甜菜)或萝卜、牛蒡和甘蓝。水果的实例包括苹果、梨和葡萄。所述植物材料也可由土豆得到。所述植物材料可由一类蔬菜衍生得到,例如,基本上所有的植物材料都可以包括由一种特定根茎蔬菜得到的材料,例如,胡萝卜、甜菜、萝卜、牛蒡和甘蓝中的一种。基本所有的意味着至少 90%干重的蔬菜材料。如这里所指,除非另有规定,所有的重量都是干重。相似地,基本所有的植物都可以包括由一种特定水果得到的材料,例如苹果、梨或葡萄中的一种。所述植物材料可以由蔬菜和水果的混合类型衍生得到,例如一种以上的胡萝卜、甜菜或萝卜、牛蒡、甘蓝、苹果、梨、和葡萄。优选所述植物材料包括甜菜和胡萝卜之一或其混合物。在一个实施方案中,本发明方法中所用的植物材料不是木材。优选,当水果或蔬菜的皮形成大于 3%的该水果或蔬菜的重量时,需要通过如去皮除去该水果或蔬菜的皮。

[0071] 优选所述植物材料的实质细胞含量,基于整个植物材料的体积,高于 30%体积,更优选高于 35%体积或高于 50%体积,最优选高于 70%。实质细胞含量通过图像分析确定,即切割植物的一部分,在显微镜下观察该部分并测量实质组织的面积。理想的情况是这些部分取自于植物或植物器官的不同部位,且这些面积可随后用来预测组织的体积。优选植物材料包括少于 20wt%木质素,更优选其包括 1-10wt%的木质素,最优选其包括 1-5wt%木质素。木质素含量可用标准方法如 Klason 方法测定。该方法使用强酸处理来分解和溶解除木质素外的所有植物材料。木质素被定义为不能用 72%硫酸分解的材料的重量。

[0072] 在一个实施方案中,所述草本植物材料包括少于约 30wt%木质纤维素。在一个实施方案中,所述草本植物材料包括少于约 20wt%木质纤维素。在一个实施方案中,所述草本植物材料包括少于约 15wt%木质纤维素。在一个实施方案中,所述草本植物材料包括少于约 10wt%木质纤维素,例如少于约 9wt%木质纤维素,少于约 8wt%木质纤维素,少于约 7wt%木质纤维素,少于约 6wt%木质纤维素,少于约 5wt%木质纤维素,少于约 4wt%木质纤维素,少于约 3wt%木质纤维素,少于约 2wt%木质纤维素,少于约 1wt%木质纤维素。在一个实施方案中,所述草本植物材料基本不包括木质纤维素。

[0073] 在本发明的一个实施方案中,所述草本起始材料是种子植物,即属于木兰亚纲(Magnoliophyta)。在另一个实施方案中,所述植物是单子叶植物,更具体而言是禾本目的一员,通常是谷类。所述植物材料可以是来自农业生产的废弃物或支流产物。在另一个优选的实施方案中,所述草本植物是 eucotyledones 的一员,更具体而言作物,或来自农业生产的废弃物或支流产物。生产甜菜或土豆淀粉后剩余的浆状物是可用于本发明的引人注目的农业支流产物。根作物通常是相关的原材料。非详尽的清单包括胡萝卜、甘蓝、萝卜、欧洲萝卜和萝卜。从水果果渣保存,果酱,果汁生产是另一种有价值的废弃物从该纤维素可以通过本发明中公开的方法回收。由果脯、果酱、果汁生产所得到的果渣是另外一种有用的废弃物,可用本发明所公开的方法从中回收纤维素。

[0074] 所述植物材料可以是原植物材料或经热处理和/或机械处理过的原植物材料,优选其经过洗涤,但是否则优选基本未经处理。优选其还未经任何可使其分解的化学试剂处

理。优选,其还未经酸或碱水解处理。优选所述植物材料已经机械处理,如切碎/切丝,使得其处于颗粒形态,且平均主要尺寸为,例如,小于10mm,优选小于500 μm ,更优选小于250 μm ,最优选小于200 μm 。所述植物材料可以是,例如,由工业废支流产品得到的浆状物。该浆状物可由原植物材料制备,其方法包括洗涤原植物材料,将其切丝或切碎,在90-100 $^{\circ}\text{C}$ 水中煮直到变软,并任选地将其均质化以降低其中不溶颗粒的尺寸。或者,该浆状物可由原植物材料制备,其方法包括洗涤原植物材料,将其切丝或切碎,在压力锅中用水煮直到变软,并任选地将其均质化以降低其中不溶颗粒的尺寸。应认识到,在该实施方案中所述用来煮的温度可以超过100 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0075] 优选浆状物中的不溶颗粒的平均主要尺寸为小于10mm,优选小于500 μm ,优选小于250 μm ,更优选小于200 μm 。可以洗涤并过滤该浆状物以除去可溶性副产物。在一个实施方案中,步骤(i)包括提供植物材料、过氧化物和水的混合物,其中植物材料由平均主要尺寸小于500 μm 的颗粒构成。步骤(i)可包括由原植物材料制备浆状物及将过氧化物和水加入其中。在另一个实施方案中,步骤(i)可包括提供原植物材料、过氧化物试剂和水的混合物,及均质化该混合物直至植物材料由平均主要尺寸小于500 μm 的颗粒构成。

[0076] 本发明方法进行的速度部分地依赖于反应物的浓度。优选,步骤(i)的混合物中植物材料的浓度保持在所述方法可以容易控制的水平。在一个实施方案中,步骤(i)的混合物包括植物材料的浓度,基于水和植物材料的含量,为1-10wt%。优选该浓度为1-7wt%,更优选2-5wt%。

[0077] 过氧化物试剂

[0078] 本发明方法使用过氧化物试剂分解植物材料并将其脱色。优选该过氧化物试剂选自于过氧化氢、有机过氧化物或无机过氧化物。更优选该过氧化物试剂是过氧化氢或有机过氧化物。适用的有机过氧化物的实例是过氧羧酸如过乙酸和间氯过氧苯甲酸和有机氢过氧化物,如过氧化苯。适用的无机过氧化物的实例包括离子过氧化物盐,如碱金属和碱土金属的过氧化物,和酸过氧化物,如过氧硫酸和过氧磷酸。最优选,所述过氧化物试剂是过氧化氢。过氧化物试剂的优选用量,基于植物材料的干物重,为5-40wt%。在一个实施方案中,过氧化物试剂的用量,基于植物材料的干物重,为20-35wt%。在一个实施方案中,所述过氧化物以35%水溶液形式加入,且过氧化物试剂对植物材料干固体含量的比例为至少约0.25:1(质量),例如至少约0.5:1,至少约0.6:1,至少约0.7:1,至少约0.8:1,至少约0.9:1,例如约1:1。

[0079] 在本发明的方法中,相信所述过氧化物试剂可通过断裂细胞壁复杂结构中的某些键从而松动天然的细胞壁结构,允许其与水更加水和(和溶胀)并大大提高该植物材料的粘度。该效果,其范围和速度,还没有在酸解或碱解蔬菜材料中观察到。此外已经发现,用本发明方法使用对植物材料的单一化学处理步骤可以高效地得到高粘度的含纤维素的颗粒。优选该方法不包括任何额外的化学处理和/或任何生物处理如酶处理。

[0080] 催化过氧化物试剂与植物材料反应的催化剂可被添加到步骤(i)的混合物中。催化剂的实例包括锰催化剂。因此,步骤(i)的混合物还可包括过氧化物试剂催化剂。然而,在一个实施方案中,本发明方法在没有催化剂的存在下实施。

[0081] 步骤(ii)

[0082] 步骤(ii)涉及加热步骤(i)所提供的混合物。在该步骤中,植物材料被过氧化物

试剂分解,且含纤维素的颗粒可发生脱色。

[0083] 在步骤 (ii) 中,所述混合物被加热到 30-110°C,如 30-100°C 的温度,并保持在 30-110°C,如 30-100°C 的温度下一段时间。混合物被保持在该温度范围内的这一段时间可以是 1 分钟至 6 小时。在一个实施方案中,所述混合物在 30-110°C,如 30-100°C 的温度下保持少于 6 小时,例如少于 5 小时,少于 4 小时,少于 3 小时,少于 2 小时,例如少于 1 小时。或者,所述混合物在 30-110°C,如 30-100°C 的温度下保持至少 1 小时,例如至少 2 小时,至少 3 小时,至少 4 小时,至少 5 小时,至少 6 小时。在一个实施方案中,在所述一段时间内,混合物保持在 30-110°C,如 30-100°C 范围内的恒定温度下。在另一个实施方案中,在所述一段时间内,混合物的温度可在 30-110°C,如 30-100°C 范围内变化,如在该段时间内升高和 / 或降低,但仍在 30-110°C,如 30-100°C 范围内。对温度及在此温度下混合物保持时间的选择取决于所需含纤维素的颗粒的粘度及,任选地,所需脱色度。优选所述混合物被加热到 70-100°C 并在 70-100°C 的温度下保持如上述所规定的一段时间。

[0084] 粘度

[0085] 本发明者已经研究了作为在 30-110°C 如 30-100°C 温度下保持一段时间的步骤 (ii) 混合物的 pH 函数的含纤维素颗粒的粘度行为。我们参照图 1,从中可见,对于实施例 1 所实施的方法,反应混合物的 pH 随时间及含纤维素颗粒的粘度而变化。在一个实施方案中,所述混合物在 30-110°C 如 30-100°C 温度下保持的时间可通过监测步骤 (ii) 反应混合物的反应液体的 pH 而确定。本发明者已经发现混合物的 pH 随着含纤维素颗粒粘度的变化而变化,因此测量 pH 可提供所生产含纤维素颗粒粘度的一个指标。有利的是,相信该 pH- 粘度关系独立于步骤 (ii) 混合物的加热 / 保持温度。因此,该关系可应用于有不同加热制度的反应体系。然而,如果改变植物材料的类型,该 pH- 粘度关系可发生变化。

[0086] 因此,在本发明的一个优选实施方案中,所述混合物被保持在 30-110°C 如 30-100°C 温度下直至其具有预定的 pH 值,从而生产具有所需粘度的含纤维素颗粒。所述 pH 值可通过在相同条件下进行校准实验来确定。

[0087] 这里所公开的是一个方法,包括:

[0088] (i) 提供植物材料、过氧化物和水的混合物;

[0089] (ii) 将所述混合物加热到 30-100°C 温度范围内并保持在 30-100°C 温度范围内一段时间以分解所述植物材料;和

[0090] (iii) 分离包括含纤维素颗粒的残留物,

[0091] 其中所述方法包括监测步骤 (ii) 过程中混合物的 pH,和当所述混合物达到预定的 pH 值时,终止在 30-100°C 的温度范围内保持该混合物。

[0092] 在该实施方案中,所述 pH 值可从校准曲线上确定,该校准曲线给出了预期作为步骤 (ii) 中反应混合物 pH 函数的含纤维素颗粒在水中的粘度。因此,该方法的一个实例包括进行校准,其中除了改变步骤 (ii) 混合物在 30-110°C 如 30-100°C 下的保持时间外,在相同条件下实施了几次该方法。反应混合物在各个时间取样。首先测量 pH,然后将其分离成含纤维素的颗粒的不溶残存物和反应液体组分。测量所述含纤维素颗粒在水中的粘度,并从而可以得到含纤维素颗粒的粘度与步骤 (ii) 反应混合物 pH 之间的关系。

[0093] 特别是本发明者已经发现所述 pH 值随着粘度降低而下降。因此在上述方法中,所述预定的 pH 为 Y,其中 $Y = X - \Delta$,其中 X 是步骤 (ii) 混合物在加热过程起始时的 pH 及

$0 < \Delta < 4$ 。对于具有较高粘度的含纤维素的颗粒, $0 < \Delta < 2$ 。在另一个实施方案中, $2 < \Delta < 4$, 这给出了具有较低粘度的含纤维素的颗粒。对于用胡萝卜作原材料, 其基于步骤 (i) 混合物中水和植物材料的浓度为 5wt%: 当 $0 < \Delta < 4$ 时, 可以得到粘度在 10-6800cp 范围内的含纤维素的颗粒; 当 $0 < \Delta < 1$, 可以得到粘度在 5000-3200cp 范围内的含纤维素的颗粒; 当 $1 < \Delta < 2$ 时, 可以得到粘度在 3200 至小于 2500cp 范围内的含纤维素的颗粒; 和当 $2 < \Delta < 4$ 时, 可以得到粘度在 2500 至小于 100cp 范围内的含纤维素的颗粒。

[0094] 因此, 在一个实施方案中, 可保持该方法的步骤 (ii) 直至所述混合物的 pH 相对于起始 pH 下降至少 2 个 pH 单位, 例如所述混合物的 pH 相对于起始 pH 下降至少约 3 个 pH 单位, 例如所述混合物的 pH 相对于起始 pH 下降至少约 4 个 pH 单位。或者, 可保持该方法的步骤 (ii) 直至所述混合物的 pH 相对于起始 pH 下降少于约 4 个 pH 单位, 例如所述混合物的 pH 相对于起始 pH 下降少于约 3 个 pH 单位, 例如所述混合物的 pH 相对于起始 pH 下降少于约 2 个 pH 单位。

[0095] 因此, 在一个实施方案中, 可保持该方法的步骤 (ii) 直至所述混合物的 pH 相对于起始 pH 下降少于约 2 个 pH 单位, 例如所述混合物的 pH 相对于起始 pH 下降少于约 1.9 个 pH 单位, 例如所述混合物的 pH 相对于起始 pH 下降少于约 1.75 个 pH 单位, 少于约 1.5 个 pH 单位, 少于约 1.4 个 pH 单位, 少于约 1.3 个 pH 单位, 少于约 1.2 个 pH 单位, 少于约 1.1 个 pH 单位, 例如约 1 个 pH 单位。或者, 可保持该方法的步骤 (ii) 直至所述混合物的 pH 下降至少约 1 个 pH 单位, 例如至少约 1.1 个 pH 单位, 至少约 1.2 个 pH 单位, 至少约 1.4 个 pH 单位, 至少约 1.5 个 pH 单位, 相对于起始 pH 至少约 1.75 个 pH 单位, 例如相对于起始 pH, 下降至少约 1.9 个 pH 单位, 例如相对于起始 pH, 下降至少约 2 个 pH 单位。优选不在本方法中的步骤 (i) 和步骤 (ii) 的混合物中添加 pH 改性添加剂。pH 改性是指幅度大于 0.5 的对所述混合物 pH 的调节。

[0096] 本研究已经涉及对作为步骤 (ii) 混合物在 30-110°C 如 30-100°C 温度下保持时间的函数的、由本发明方法所形成的含纤维素颗粒的粘度行为。已经发现, 所述含纤维素颗粒的粘度不随时间发生线性变化。除非额外指出, 如本文所述, 含纤维素的颗粒的粘度是该颗粒于 20°C 在 1% 干重的浓度的水中, 使用带有 RV 转子的 Brookfield 粘度计在 10rpm 下测定的粘度。

[0097] 我们参照图 1, 从中可见, 对于实施例 1 所实施的方法, 不溶的含纤维素颗粒所形成的粘度初始增加 (从 ~1700 至 4500cp), 然后随反应在温度下进行而降低。温度越高, 粘度就越快地达到峰值并开始下降。因此利用本发明方法, 通过简单控制步骤 (ii) 中混合物在 30-100°C 下保持的时间长度, 就有可能生产具有非常不同粘度的含纤维素组合物。

[0098] 因此, 可以在 30-110°C 如 30-100°C 的温度下保持所述混合物预定长的时间, 从而生产具有所需粘度的颗粒纤维素。该时间的长短可在相同条件下通过实施校准实验确定。如果起始原料 (植物材料和过氧化物试剂) 的浓度、植物材料的类型或者反应混合物被保持的温度改变, 该校准曲线可能会发生变化。

[0099] 因此, 这里所述的是一个方法, 其包括:

[0100] (i) 提供植物材料、过氧化物和水的混合物;

[0101] (ii) 将所述混合物加热到 30-100°C 温度范围内并将该混合物在 30-100°C 温度范围内保持一段时间以分解所述植物材料; 和

[0102] (iii) 分离包括含纤维素颗粒的残留物，

[0103] 其中，选择所述时间段从而生产在水中具有所需粘度的含纤维素颗粒。在本方法中，所述时间段可由校准曲线确定，该校准曲线给出了预期作为所述时间段函数的含纤维素颗粒在水中的粘度。因此，本方法可包括进行校准，其中除了改变步骤 (ii) 混合物在 30-100°C 下的保持时间外，在相同条件下实施了几次该方法。反应混合物在各个时间取样。随后将样品分离成包括含纤维素颗粒的不溶残存物和反应液体组分。测量所述含纤维素颗粒在水中的粘度，并将其与所述时间段相关联。

[0104] 在本文所述的方法中，具有较高粘度的材料通常在较短的反应时间内生产，而具有较低粘度的材料通常在较长的反应时间内生产。这是一个令人吃惊的发现，并因此本发明方法可被控制而提供具有特定粘度性质的含纤维素颗粒。

[0105] 有利的是，本文所述的方法者生产显著脱色的含纤维素颗粒，因此所述过氧化物试剂及分解植物材料又对其脱色。然而，当生产具有较高粘度的纤维素材料时，反应时间相对较短，而脱色可能不会达到最大或所需的程度。已经发现，在系列控制步骤中提高或降低温度可有助于对所述含纤维素颗粒脱色，同时保持高粘度。因此，在一个实施方案中，步骤 (ii) 可包括将所述混合物加热到 90-100°C，并将其在此温度保持一段时间，随后将该混合物冷却到 75-85°C，并在此温度下保持剩余的时间。或者，步骤 (ii) 可包括将所述混合物加热到 75-85°C，并将其在此温度保持一段时间，然后升高温度至 90-100°C，并保持该温度一段时间直至达到所需脱色程度。

[0106] 为了实现非常高粘度的含纤维素颗粒，即粘度为 6800cp 或更高的颗粒，而不脱色该颗粒，仅需要将该混合物加热到相对低的温度并保持相对短的时间。在 30°C 以下，不可能在合理的时间范围内，即在几个小时的时间范围内而不是几天，得到本发明的高粘度含纤维素颗粒。

[0107] 为了实现高粘度的含纤维素颗粒，即粘度大于 2500 如 3000cp 或更高的颗粒，同时在可接受的小于 4 小时优选小于 2 小时的时间范围内显著脱色该颗粒，优选该混合物应被加热到 70-100°C。更优选，所述温度在 80-97°C 范围内，更优选在 90-96°C 范围内。

[0108] 为了实现低粘度的含纤维素颗粒，即粘度小于 2500cp 如 1000cp 或更低的颗粒，同时显著脱色该颗粒，优选该混合物应被加热到 90-100°C 并保持在此温度下至少 2 小时直至达到所需粘度并发生了最大程度脱色。

[0109] 如果在步骤 (i) 中所提供的混合物因煮蔬菜材料以提供浆状物已经是热的，那么有可能不需要太多额外加热该混合物。此时，步骤 (ii) 的加热已经部分或全部地在步骤 (i) 中实施了。通过冷却步骤 (ii) 的混合物而终止加热步骤。优选快速冷却该混合物。

[0110] 步骤 (ii) 也可以包括均质化所述混合物的步骤。这可以发生在加热过程中，并造成步骤 (ii) 的长度缩短。或者或额外地，均质化可发生在加热之后。如果过氧化物对任何使用的设备是一个问题的话，那么所述均质化可在加热阶段完成后且在所述材料冷却后实施。在一个实施方案中，本发明的方法涉及在混合物被保持在温度下时，或者在该混合物被冷却后，或者在两种情况下均质化步骤 (ii) 的混合物。

[0111] 本文所述方法的一个实施方案中，可加入所述草本植物材料（干量）5% 重量的 35% 过氧化物水溶液，并实施过氧化物处理步骤直至所有过氧化物基本上都已消耗，随后立刻终止反应。在此实施方案中，得到粘度至少为 2500cp (1wt% 固体浓度) 的颗粒纤维素

材料。

[0112] 在本文所述方法的一个实施方案中,可以以 0.5 份或更少的过氧化物溶液对 1 份草本植物材料(干量)的比例加入 35%过氧化物水溶液,例如 0.25 份的过氧化物溶液对 1 份草本植物材料(干量),并实施过氧化物处理直至所有过氧化物基本上都已消耗,随后立刻终止反应。在此实施方案中,得到粘度至少为 2500cp(1wt%固体浓度)的颗粒纤维素材料。

[0113] 在本文所述方法的一个实施方案中,可以在所有过氧化物基本上都已消耗后继续过氧化物处理步骤的条件。在一个实施方案中,所述反应可持续至少额外 30 分钟,例如至少 40 分钟,或至少 60 分钟。在此实施方案中,得到粘度小于约 2500cp,例如小于约 1000cp(1wt%固体浓度)的颗粒纤维素材料。

[0114] 步骤 (iii)

[0115] 在本发明方法的步骤 (iii) 中,分离了含有纤维素的颗粒的残留物。这可以通过洗涤和过滤步骤 (ii) 所得产物来实现。所述洗涤除去从所述反应得到的任何可溶解的分解产物及任何过量的过氧化物试剂。步骤 (ii) 产物中的过量过氧化物也可以通过加入催化剂除去。洗涤可以使用不同的方法实现,如离心过滤(连续的或分批的)、微滤、压滤或简单的重力驱动的过滤。可以检查过氧化物的水平和 pH。过氧化物的含量应优选少于 30mg/l(用过氧化物指示棒测定),和 pH 应优选为 6-9。任选地,随后将所述材料挤压或浓缩以降低水含量,如至 20-50wt%固体。该挤压饼可随后通过切碎/研碎而重新变形成粉末。当添加到水基体系中时,该粉末能够快速重新分散和重新水和。

[0116] 步骤 (iv)

[0117] 本发明方法可以任选地包括使所述含纤维素颗粒与氧化剂接触的额外步骤。所述氧化剂可以是次氯酸钠。在与氧化剂接触前,所述含纤维素颗粒可以用水洗涤和任选地过滤。洗涤和过滤的含纤维素颗粒可以在与氧化剂接触前重新在水中复原。该氧化剂步骤可在约 60°C 或以下实施。氧化剂可以以 1 份氧化剂对 2 份水溶液中固体的比例加入。该氧化剂的形式可以是该活性氧化剂的 10%水溶液。所述氧化剂步骤的温度可以保持至少 10 分钟,例如至少 20 分钟,至多约 30 分钟。所得到的含纤维素颗粒可从氧化剂溶液中分离出来并用水洗涤直至没有氧化剂残留。洗涤可以使用不同方法实施,如离心过滤(连续的或分批的)、微滤、压滤或简单的重力驱动的过滤。

[0118] 步骤 (v)

[0119] 本发明方法可任选地包括均质化步骤 (iii) 和步骤 (iv) 所得混合物的额外步骤。该均质化步骤可作用于步骤 (iii) 和步骤 (iv) 所得的过滤和干燥材料上。该均质化步骤可作用于已经在水中重新复原的步骤 (iii) 和步骤 (iv) 所得的材料上。可实施该均质化直至得到所需的颗粒尺寸。

[0120] 步骤 (vi)

[0121] 本方法可包括浓缩所述纤维素颗粒材料或所得含纤维素颗粒至一特定浓度的额外步骤。所述材料可被浓缩至例如至少 5wt%固体的水平,例如至少约 10wt%固体,至少约 15wt%,至少约 20wt%,至少约 25wt%,例如约 30wt%固体。在 15wt%固体或以上的水平,所述材料能够被磨碎,这在某些应用中是有利的。较低的装载水平导致糊状一致性,者在其它应用中可能是有利的。

[0122] 所述纤维素颗粒材料的使用

[0123] 纤维素和纤维素衍生材料,至少部分因为粘度改性性质,是已知的不同工业中的添加剂。本发明因此还涉及水基即水溶液体系或包括本发明含纤维素颗粒的组合物。这里所说的水基体系包括水溶液和乳液。实例是水基环氧、丙烯酸、聚氨酯涂料和水基的化妆品体系如洗发露、护发素、和面霜。其它实例是食品组合物。通常在水基体系中,本发明含纤维素的颗粒的量为少于约 10wt%,少于 5wt%,例如少于 3wt%,优选少于 1wt%,更优选 0.05-0.2 或 0.5wt%。本发明含纤维素的颗粒在任何这些组合物中的量都可以是至少 0.05wt%,至少约 0.2wt%,至少约 0.5wt%,至少约 1wt%,至少约 3wt%,至少约 5wt%,至少约 10wt%。在一些实施方案中,所述纤维素颗粒材料被引入到水相组合物中的量为少于约 2wt%,例如少于约 1.5wt%,少于约 1.2wt%,少于约 1wt%,少于约 0.5wt%,少于约 0.4wt%,少于约 0.3wt%,少于约 0.25wt%,少于约 0.2wt%,少于约 0.1wt%,少于约 0.05wt%,少于约 0.04wt%,少于约 0.03wt%,少于约 0.02wt%,例如约 0.01wt%。

[0124] 复合物材料

[0125] 本发明因此涉及组合物和复合物材料如混凝土和其它水泥材料。这里所述的颗粒材料可特别用作混凝土、其它水泥材料和树脂复合物中的补强剂。

[0126] 一方面,本发明提供了包括树脂和至多约 90wt%植物衍生纤维素颗粒材料的复合材料,其中所述植物衍生纤维素颗粒材料包括少于 30wt%可提取葡萄糖;和可提取木糖的量至少为起始植物材料中可提取木糖量的 3%。所述植物衍生纤维素颗粒材料可存在的量至多为约 85wt%,例如至多约 80wt%,至多约 75wt%,至多约 70wt%,至多约 65wt%。

[0127] 所述树脂可以是热固性树脂或热塑性树脂。热固性树脂可以是基于聚酯或环氧的,但应理解的是这些只是实例,而其它热固性树脂如聚氨酯可以使用。有许多用于复合材料加工的热塑性树脂:聚烯烃、聚酰胺、乙烯基聚合物、聚缩醛、聚砜、聚碳酸酯、聚亚苯基和聚酰亚胺。在一个实施方案中,所述树脂可以是丙烯酸树脂。所述树脂可以是单一树脂或所述树脂可以是包括上述任何树脂的一种以上树脂的共混物。所述复合物材料可进一步包括一种或多种粘合材料,例如亲水性粘合剂和/或疏水性粘合剂。这些用于树脂复合材料的添加剂为本领域已知的,在此不需进一步讨论。

[0128] 一方面,本发明提供了包括含纤维素颗粒或纤维素颗粒材料的水泥组合物。所述颗粒材料存在的量可以是少于 10wt%,少于 5wt%,例如少于约 2wt%,例如少于约 1wt%。所述水泥组合物可包括任何已知的水泥。例如该水泥组合物可包括水凝水泥如波特兰水泥,其可进一步至少部分地用飞灰、炉渣水泥或微硅粉取代以形成波特兰水泥共混物。该水泥组合物可包括本领域中已知的其它添加剂和填料如加气剂,缓凝剂,促凝剂等。

[0129] 一方面,本发明提供包括含纤维素颗粒或纤维素颗粒材料的混凝土组合物。所述颗粒材料存在的量可以是少于 10wt%,少于 5wt%,例如少于约 2wt%,例如少于约 1wt%。所述混凝土组合物通常包括这里所述的纤维素颗粒材料、水泥、和惰性骨料材料如沙子或沙子与较大颗粒如碎石的混合物。所述水泥可以是任何前述的水泥类型。通常用于建筑工业的任何填料/骨料类型都可以有效地用于本发明中。适当地填料/骨料的实例是例如硅砂、碳酸钙、白云石,以及轻质骨料如珍珠岩、聚苯乙烯珠、中空/膨胀玻璃或陶瓷球体软木、橡胶等,以及它们的混合物。填料/骨料在说啥水泥或砂浆中的比例优选 50%和约 85%之间,更优选 60%至约 80%,最优选 65%至约 75%重量,基于全部的干料。应理解的是,水

会随后加入以制备最终要固化的混凝土混合物。

[0130] 涂料

[0131] 纤维素颗粒材料还已知被用于涂料组合物中,作为粘度改性剂或结构补强剂以防止例如断裂。

[0132] 因此,一方面,本发明提供了包括含纤维素颗粒或纤维素颗粒材料的涂料组合物。所述颗粒材料存在的量可以是少于 10wt%,少于 5wt%,例如少于约 2wt%,例如少于约 1wt%。所述涂料组合物可以是漆料组合物。所述涂料组合物通常包括稀释剂或溶剂,通常是水,颜料(例如碳酸钙、云母、二氧化硅、滑石),填料(其功能可由颜料)或独立的惰性材料提供,和一种或多种其它添加剂,作为非限制性的例子,如粘结促进剂、调质剂、UV 稳定剂、展平剂或杀生物剂。这些涂料添加剂在组合物中的量通常为约 0 至约 18%重量之间或至多 18%重量和从约 1 至约 15%重量,基于配制剂的总重量。

[0133] 食品组合物

[0134] 纤维素颗粒材料也常被添加到食品组合物中,作为稳定剂、乳化剂或增稠剂以改性食品组合物的粘度以及稳定食品组合物。因此,一方面,本发明提供包括含纤维素颗粒或纤维素颗粒材料的食品组合物。所述颗粒材料存在的量可以是少于 10wt%,少于 5wt%,例如少于约 2wt%,例如少于约 1wt%,少于约 0.5wt%。所述食品组合物可以是动物饲料组合物。该食品组合物可以是婴儿食品组合物。

[0135] 这些食品组合物可包括乳液、饮料、调味料、汤、糖浆、敷料、薄膜、乳品和非乳品牛奶和制品、冷冻甜品、培养的食品、烘焙馅料、和烘烤用奶油。可食用的食品可额外地包括不同的食用材料和添加剂,包括蛋白质、水果或蔬菜汁、果汁或蔬菜果肉、果味物质、或其任意组合。

[0136] 这些食品产品还可以包括其它食用成分如,例如,矿物盐、蛋白质源、酸化剂、甜味剂、缓冲剂、pH 调节剂、稳定化盐、或其组合。本领域技术人员应认识到还可以加入任何数量的其它使用组分,例如,额外的调味剂、色素、防腐剂、pH 缓冲剂、营养补充剂、加工助剂等。所述额外的食用组分可以是可溶的或不溶性的,且如果是不溶性的,可以悬浮在食品中。

[0137] 该组合物的常规调整完全在本领域技术人员的能力范围内,也在本发明的范围和目的之内。这些食用食物产品可以是干混制品(即时调味汁、肉汁、汤、速溶可可饮料等)、低 pH 乳品体系(酸奶油/酸奶、酸奶饮料、稳定的冷冻酸奶等)、烘烤食品、和作为填充剂用于非水性食品体系和低水分食品体系中。

[0138] 在一些实施方案中,所述食品组合物可具有增强的存储稳定性而不需要辅助稳定剂(组合物中所用颗粒纤维素材料之外的)。例如,一些缺乏辅助稳定剂如黄原胶的调味汁在某些情况下至少是 6 个月的延长的时期内发现可以保持相对粘度。最终的组合物可通过热处理以多种方式进行加工。这些方法可包括但不限于巴氏灭菌、超巴氏灭菌、高温短时间巴氏灭菌(“HTST”)、和超高温巴氏灭菌(“UHT”)。这些组合物也可以利用旋转蒸馏或静态蒸馏进行蒸馏加工。一些组合物,例如添加果汁的或天然的或人工调味的软饮,也可以冷处理。许多这些加工工艺还可以引入均质化或其它高剪切/高压压缩方法。还可以有共同干燥的组合物,其可以以干混形式制备,然后根据需要方便地配制以消耗。所得组合物可被冷冻并在商业上可接受的时间内储存。或者,只要是在无菌条件下填充,所得饮料可在室温下保存。

[0139] 个人护理和家庭用品

[0140] 根据本发明,所述组合物可以是个人护理产品或家庭护理产品。所述个人护理产品可以是,例如,面霜、洗发水、护发素、防晒霜组合物、或保湿剂。当该组合物是个人护理产品时,其可以包括至少一种活性个人护理成分,包括但不限于,镇痛剂、麻醉剂、抗生素剂、抗真菌剂、防腐剂、去头屑剂、抗菌剂、维生素、激素、皮质类固醇、抗炎剂、血管扩张剂、角质层分离剂、干眼组合物、伤口愈合剂、抗感染剂、以及溶剂、稀释剂、佐剂和其它成分如水、乙醇、异丙醇、丙二醇、高级醇、甘油、山梨糖醇、矿物油、防腐剂、表面活性剂、推进剂、芳香剂、和精油。

[0141] 个人护理组合物包括护发、护肤、防晒护理、指甲护理和口腔护理组合物。个人护理组合物中添加剂的实例包括香料、皮肤冷却剂、润肤剂、非香料的除臭剂、止汗活性物质、保湿剂、清洁剂、防晒活性成分。头发组合物中的添加剂的实例包括养护和 / 或清洗头发剂、清洗头发剂、理顺头发剂、作为定型剂、丰盈度和光泽剂、保色剂、去头屑剂、头发生长促进剂、头发染料和颜料、头发香水、头发松弛、头发漂白剂、头发保湿、发油处理剂、和防毛边剂。

[0142] 所述组合物可以是家庭护理组合物,该家庭护理组合物包括所述纤维素颗粒材料和至少一种活性家庭护理成分。所述家庭护理活性成分必须提供使用者一些益处。所述家庭护理组合物可包括洗衣用洗涤剂、织物软化剂、洗碗机洗涤剂、表面清洁产品。该组合物可以进一步包括再处理组合物、漂白剂和水软化剂,首先包括阴离子、非离子、阳离子、两性离子和两性离子表面活性剂,无机和有机的、水溶性或水不溶性助洗剂和共助洗剂,漂白剂,特别是过氧漂白剂,和有利地涂覆的活性氯化物,漂白活化剂和漂白催化剂,酶和酶稳定剂,泡沫抑制剂,再沉积抑制剂,防止织物再污染物质,所谓驱污剂,和典型的无机盐如硫酸盐和有机硫酸盐如膦酸盐,光学增白剂和染料和香料。此外,推荐将常规蛋白银用于机器洗碗洗涤剂。这些添加剂可以以技术人员所知的量加入。

[0143] 所述纤维素颗粒材料可存在于乳液中。该乳液可包括水相、油相和少于 10wt% 的植物衍生的纤维素颗粒材料,其中所述植物衍生的纤维素颗粒材料包括少于 30wt% 的可提取葡萄糖;和至少起始植物材料中可提取木糖量的 3% 的可提取木糖。所述乳液可形成前述个人护理产品、家庭护理产品或食品组合物的基础。

[0144] 纸

[0145] 纤维素材料还形成了纸和纸板的基础。添加剂通常被加入到纸和 / 或纸板中以提高物理或化学性质。特别是,需要降低纸或纸板的孔隙率以在包装食品或化妆品或加香制品时阻挡气体渗透,如气味、香料或氧化剂,或者阻挡微生物或细菌颗粒渗透。因此,一方面,本发明提供包括至少约 40wt% 植物衍射纤维素颗粒材料的纸组合物,其中所述植物衍生纤维素颗粒材料包括少于 30wt% 的可提取葡萄糖;和至少起始植物材料中可提取木糖量的至少 3% 的可提取木糖。所述纸组合物可包括少于约 25wt%,例如少于约 20wt%,少于约 5wt% 的植物衍生纤维素颗粒材料。或者,所述纸组合物可包括多于约 5wt%,例如多于约 10wt%,多于约 15wt%,多于约 20wt%,多于约 25wt%,多于约 30wt%,至多约 40wt% 的植物衍生纤维素颗粒材料。所述纸组合物可包括已知可用于造纸的纤维素浆状物,与这里所述的纤维素颗粒材料相组合。所述纸组合物可进一步包括一种或多种添加剂如无机填料、光学增白剂和颜料。

[0146] 通过下述实施例进一步说明但不限制本发明。

实施例

[0147] 实施例 1：

[0148] 随反应时间测量过氧化氢处理的根蔬菜浆状物粘度和 pH 的方法

[0149] 将新鲜胡萝卜剥皮、切碎并在 90℃ 烹煮 2 小时。随后在所述烹煮液体中，用 Silverson FX 均质化器将胡萝卜均质化以形成带有直径小于 500 微米颗粒的浆状物。使用水分测量仪测量该浆状物的浓度，使其为 5% 固体在水中。然后将该批次分成一定数量的 1 升样品，每个都盛装在有紧密贴合盖子的聚丙烯瓶中。再将这些瓶子放置在调节到 90℃ 的热水浴中。周期性地检查这些瓶子的内部温度。当内部温度达到 90℃ 时，以 1 份 35% 过氧化物对 1 份胡萝卜固体的比例将 35% 过氧化氢加入到每个瓶中。随后将这些瓶子留在 90℃ 的水中不同长度的时间。在一定间隔下将瓶从所述水浴中取出，并通过放入到冷水浴中迅速冷却。立即用 pH 计测量内容物的 pH。然后将内容物倒入到由园艺霜羊毛（孔径约 250 微米）制成的粗过滤器中，并允许液体排出。剩下的固体用清水洗涤 3 次。然后将所述剩下的固体从过滤器中刮出并放置在干净的烧杯中。用头内附有细槽颌的台式 Silverson L5M 均质化该浆状物。在 8000rpm 下实施均质化 15 分钟。然后用水分测量仪测量均质化后浆状物的固含量，并用新鲜的水调节到 1%。测量此时的温度为 20℃。随后使用带有 RV 转子头的 Brookfield 粘度计 DVII+Pro EXTRA，在 10rpm 的速度下，测量在水中 1 干重 wt% 浓度下该浆状物的粘度。以厘泊 (cp) 为单位记录粘度。然后用由这些实验得到的数据绘制粘度作为时间的函数和 pH 作为时间的函数图，该图示于图 1 中。

[0150] 实施例 2：

[0151] 由甜菜制备低粘度纤维素颗粒材料

[0152] 将 900g 甜菜颗粒清洗并通过将它们加入到温水中水合，脏水通过筛网排出。将甜菜水合物放在有过量水的大桶中，搅拌，然后用漏勺舀出并用水洗涤，确保没有结石 / 砂粒进入下一阶段处理。

[0153] 将洗涤的甜菜在 100℃ 烹煮 3 小时，然后用配有起始粗定子筛网及向下移动到小孔乳化筛网（每种筛网 15 分钟的处理时间）的 Silverson FX 均质化器均质化。用 Oxford 固体剂测量固体，并通过添加清水将该混合物跳到 2% 固体。

[0154] 然后将所得混合物防止在 25 升的玻璃反应器中，计算反应器中干固体含量。在混合物加热时，基于过氧化物水溶液（35%）对干固体 0.25 : 1 的比例加入过氧化物。在 90℃ 的温度（一旦达到 90℃）下保持 6 小时，在这段时间，pH 从约 5 下降到 3 或更少。

[0155] 然后，通过将洗涤的材料再次悬浮在清水中并将其放回所述反应器中进行漂白。漂白在 60℃ 下实施，使用 2 : 1 漂白剂（2 份有 10% 活性氯的漂白剂溶液对 1 份固体，30 分钟）。

[0156] 然后将所述材料用 Silverson FX 均质化器的细缝定子筛网均质化 30 分钟。

[0157] 然后该材料通过过滤器排出，并在吸收布之间压制得到所需的最终固含量。以 1wt% 固体的浓度将该固体从新悬浮在水中得到粘度为 1500cp（如前述测量）。

[0158] 实施例 3：

[0159] 比较研究：胡萝卜

[0160] (A) 得到高粘度材料的方法

[0161] 烹煮新鲜胡萝卜并均质化得到 5% 胡萝卜浆状物固体在水中的浆状物。然后将过氧化氢以 1 份胡萝卜固体对 0.35 份过氧化氢的比例加入。该混合物形成反应液体。将该液体加热到 90°C 并让反应在该温度下进行 1 小时, 此时 pH 从 5.2 下降到 4.75。将所得液体快速冷却, 洗涤, 并过滤, 此时在水中 1% 固体混合物的粘度为 3800cp@10rpm (用带有 RV 转子头的 Brookfield 粘度计测量, 20°C)。

[0162] (B) 得到低粘度材料的方法

[0163] 烹煮新鲜胡萝卜并均质化得到 5% 胡萝卜浆状物固体在水中的浆状物。然后将过氧化氢以 1 份胡萝卜固体对 0.35 份过氧化物固体的比例加入。该混合物形成反应液体。将该液体加热到 90°C 并让反应在该温度下进行 6 小时, 此时 pH 从 5 下降到 2。

[0164] 将所得液体快速冷却, 洗涤, 并过滤, 此时在水中 1% 固体混合物的粘度为 600cp@10rpm (用带有 RV 转子头的 Brookfield 粘度计测量, 20°C)。

[0165] 实施例 4:

[0166] 产品分析

[0167] 分析了从本方法的三个阶段 (起始; 过氧化物处理后; 次氯酸钠处理后) 所得的干材料的可提取单糖 / 多糖含量。测试的起始植物材料是甜菜和胡萝卜。比较实施例的形式为 (i) WO 2014/017911 (“Cellucomp 8”) 中所述由氢氧化钠处理胡萝卜所得的纤维素颗粒材料; 和 (ii) 对 (i) 所得材料进行随后的漂白处理 (“Cellucomp 9”) 并进行同样的分析。

[0168] 根据下面的标准两步法, 其基于通过在 80% 醇溶液中蒸煮样品将单糖和低聚糖与多糖分离, 实施测试步骤。单糖和低聚糖可溶于醇溶液中, 而多糖和纤维是不溶的。

[0169] 可通过过滤或离心将可溶组分与不溶组分分离。然后可以干燥这两个级份 (可溶的和不可溶的), 并称量以确定它们的浓度。

[0170] 所述干燥的材料可在酸解后用于 HPLC 分析。

[0171] (i) 分离醇可溶和不可溶组分

[0172] 材料

[0173] ● 干燥样品

[0174] ● 80% 乙醇

[0175] ● 压缩氮气

[0176] 方法

[0177] 对每一个材料样品, 通过在 95°C 水浴中将样品在封闭的玻璃管中煮 10 分钟, 用 5ml 80% 乙醇提取 50mg 样品 3 次。每次提取后, 将所述管在 5000x g 下离心 5min, 将三次提取的上层清液合并用于糖分析。

[0178] 将残留物和上层清液在酸解前用烘箱干燥。利用三氟乙酸酸解降解果胶、半纤维素和高度无定形区的纤维素, 而用 72% (w/v) 硫酸酸解降解解除高度结晶区的纤维素外的所有多糖。

[0179] (ii) (a) 分析基质多糖 - 三氟乙酸酸解

[0180] 材料

[0181] ● 干燥样品

- [0182] ●螺帽管
- [0183] ●2M 三氟乙酸= 11.4g 在 50ml 中 (或 3ml 99.5% TFA 和 17ml 水)
- [0184] ●压缩氮气
- [0185] ●单糖标准样
- [0186] ○三个单糖 (葡萄糖、果糖、木糖) 标准糖混合物。每个糖都在 10mM 的储备溶液中 (100X)。所述标准的制备是通过移液 250、500 和 750 μ l 到螺帽小瓶中, 并蒸发至干。以与所述样品相同的方式进行水解。
- [0187] 方法
- [0188] 第一天
- [0189] ●称量 5mg 步骤 (i) 不溶于醇的级份到螺帽管中
- [0190] ●干燥所有所述样品和单糖标准 (250 μ l、500 μ l、750 μ l)
- [0191] 第二天
- [0192] ●在通风橱内, 通过加入 0.5ml 2M TFA 进行水解。用干燥氮气冲洗该小瓶, 盖上盖, 并良好混合。在取样之间用乙醇纸擦洗氮气喷嘴以防止污染。
- [0193] ●在 100°C 加热所述小瓶 4h 并在水解过程中混合几次。
- [0194] ●在离心式蒸发器中或在有排烟的氮气冲洗下过夜以完全蒸发。
- [0195] 第三天
- [0196] ●加入 500 μ l 丙-2-醇, 混合, 并蒸发。
- [0197] ●重复
- [0198] ●重新将所述样品和标准悬浮在 200 μ l 水中。混合均匀。
- [0199] ●离心并将上层清液转移到新的管中。
- [0200] ●在 HPLC 分析前将上层清液经 0.45 μ m PTFE 过滤器过滤。
- [0201] (ii) (b) 分析基质多糖 - 硫酸水解
- [0202] 材料
- [0203] 硫酸 72% (w/v) (AR)
- [0204] 氢氧化钡 (150mM)
- [0205] 溴酚蓝 (1% solution in water)
- [0206] 0.45 μ m 过滤器
- [0207] SPE 反相 (苯乙烯二乙烯基苯); 例如 Strata-X 30mg, 1ml 体积。
- [0208] 方法
- [0209] ●准确称量 4mg 步骤 (i) 的醇不溶级份到 2.0ml 螺帽微离心管中。或者使用干燥的基质糖消化残留物。
- [0210] ●加入 70 μ l 的 72% (w/v) 硫酸到所述螺帽小瓶中。混合, 直至固体被分散 / 溶解。
- [0211] ●在 30°C 的水浴中酝酿 2 小时。每隔 15 分钟混合样品。
- [0212] ●加入水以降低硫酸浓度至 4.6% (w/w) - 加入 1530 μ l 水。
- [0213] ●混合好, 并在缸体加热器中于 121°C 加热 4 小时。每隔 30 分钟涡旋。
- [0214] ●冷却至室温 (此时, 样品可以储存在冰箱中长达 2 周)。
- [0215] ●取 300 μ l 放入新的管中, 加入 1 μ l 的 1% 溴酚蓝。加入 0.8ml 150mM 氢氧化钡

部分中和。加入碳酸钡粉末至终点。指示剂变蓝。

[0216] ●离心除去沉淀的硫酸钡（在 10000x g 下 10min）。转移上层清液到一新的管中。冷冻融化以完成沉淀并重复离心（总体积 1050 μ l）。

[0217] ●在 HPLC 之前，将样品（700 μ l 等份）通过反相柱（如 strata X 30mg）并经 0.45 μ m 过滤器过滤。

[0218] 这些分析的结果，相对于木糖含量和葡萄糖含量示于下表 1 中。如本领域通常做的，通过注射已知量的参考单糖，如葡萄糖或木糖，可以得到定量数据。

[0219]

表1

样品	材料	方法	FFA水解取样 (mg)	峰值	木糖 (mg)	%木糖释放
Cellucomp 1	甜菜	起始材料	4.8	30274	0.955	19.90
Cellucomp 2	甜菜	过氧化物方法	5.7	2880	0.089	1.56
Cellucomp 3	甜菜	整个过程	5.1	3281	0.102	2.00
Cellucomp 4	甜菜	有额外洗涤的整个过程	5.4	3161	0.098	1.82
Cellucomp 5	胡萝卜	起始材料	5.4	3230	0.100	1.86
Cellucomp 6	胡萝卜	过氧化物方法	4.9	1334	0.040	0.82
Cellucomp 7	胡萝卜	整个过程	4.7	1530	0.046	0.99
Cellucomp 8	比较实施例 (胡萝卜)	NaOH + 加热	5.6	1021	0.030	0.54
Cellucomp 9	比较实施例 (胡萝卜)	Cellucomp 8并随后漂白	4.6	1302	0.039	0.85
Cellucomp 10	甜菜 (低粘度)	整个过程	4.9	1119.3	0.033	0.68

样品	材料	方法	H2SO4水解取样 (mg)	峰值	葡萄糖 (mg)	%葡萄糖释放
Cellucomp 1	甜菜	起始材料	4.8	351	0.353	7.31
Cellucomp 2	甜菜	过氧化物方法	5.7	1121	0.739	12.98
Cellucomp 3	甜菜	整个过程	5.1	1830	1.098	21.57
Cellucomp 4	甜菜	有额外洗涤的整个过程	5.4	1694	1.012	18.71
Cellucomp 5	胡萝卜	起始材料	5.4	858	0.605	11.25
Cellucomp 6	胡萝卜	过氧化物方法	4.9	1525	0.948	19.29
Cellucomp 7	胡萝卜	整个过程	4.7	1724	1.044	22.26
Cellucomp 8	比较实施例 (胡萝卜)	NaOH + 加热	5.6	3578	1.987	35.43
Cellucomp 9	比较实施例 (胡萝卜)	Cellucomp 8并随后漂白	4.6	2925	1.489	32.33
Cellucomp 10	甜菜 (低粘度)	整个过程	4.9	2247	1.311	26.76

[0220] 实施例 5:

[0221] 制备低粘度纤维素颗粒材料,和测量低粘度纤维素颗粒材料与水基环氧树脂的复

合物的弯曲强度和刚度

[0222] 方法

[0223] 实施例 2 的过滤器的糊状物与称为 Beckapox 386W/52WA 的水基环氧树脂和 Beckapox 2188W/55WA 硬化剂混合。胡萝卜固体与环氧固体的比率为 1 : 0.3。然后在揉面机中加入额外的水,同时搅拌直至材料达到了可倾倒程度。

[0224] 然后将胡萝卜材料和环氧树脂的糊状物倾倒聚丙烯托盘中至约 5mm 的深度。将所述托盘放置在风扇加热干燥室中,并在 30°C 下干燥 2 天,在该点处材料已干燥成薄强片材。将片材从托盘上剥离,并进一步在 120°C 温度的烘箱中干燥和固化。

[0225] 将干燥和固化的片材切成 2cm 宽和 8 厘米长的长方形片。然后称重这些条带,并在两侧用溶剂基环氧 EOP504+ 硬化剂粉刷,并在金属模具中夹在彼此顶部上。将盖放置在模具上,所述片材的条带和环氧树脂通过整个模具放置于液压机中并压下盖子而压在一起。将此配置在压力下过夜以固化,并进一步在 60°C 的烘箱中进一步固化 8 小时。

[0226] 然后将胡萝卜材料和环氧树脂的梁形样品称重,胡萝卜提取物含量计算为 65%。

[0227] 然后砂光机上抛光,以确保规则的梁形。然后测量尺寸,和然后使用 Instron 试验机进行 3 点弯曲测试。梁被弯曲直到失效,然后使用 Instron 软件计算样品的刚度、强度和失效应变。

[0228] 结果

[0229] 样品的弯曲刚度发现是 8.756GPa,强度为 140MPa,屈服应变为 2.164%。这些结果非常媲美在环氧树脂中嵌入无规取向短切玻璃纤维,因此表明,用这种方法制造的植物纤维材料具有作为可固化树脂体系增强剂的显著潜力。

[0230] 实施例 6 :水泥材料 / 混凝土

[0231] 测试了这里所述的纤维素颗粒材料在复合材料中的适用性,特别是水泥材料如混凝土和砂浆。

[0232] 以如下列出的 1wt%、5wt% 和 10wt% 的量将纤维素颗粒材料引入到砂浆混合物中。所用水泥产品是可从 Mercardier 得到的叫做 Enduit Béton Coloré 的装饰性砂浆。

[0233] 组成 :

[0234] 4.3kg 水泥粉

[0235] 1kg 丙烯酸树脂粘合剂

[0236] 1wt% 或 5wt% 纤维素颗粒材料 (CPM)

[0237] 用 2mm 厚的材料样品测试了所述复合材料的压痕强度。该测试用 1cm 直径的压模使用了 62.5MPa 的冲压。结果示于下表 4 中 :

[0238] 表 4

[0239]

组合物	结果, 单位为 MPa			平均值
	样品 1	样品 2	样品 3	
EBC	29,5	26,5	29,5	28,5
EBC+1%CPM	36,5	37,5	34,5	36,17
EBC+5%CPM	30,5	35	31,5	32,33
EBC+10%CPM	29	30	26.5	28.5

[0240] 该数据显示包含多至 5wt% 这里所述的纤维素颗粒材料可导致材料强度的改善, 证实了所述纤维素颗粒材料能够强化或加强无机复合材料如混凝土。

[0241] 实施例 7 : 纸组合物

[0242] 测试了包括这里所述的纤维素颗粒材料 (CPM) 的纸组合物的不透明度和孔隙率。

[0243] 相对于由标准纤维素得到的原纸, 引入这里所述的纤维素颗粒材料降低孔隙率。降低纸组合物的孔隙率为不希望有气体、微生物和其他物质渗透的食品、化妆品和香料型包装提供了优势。

[0244] 从上述实施例可见, 这里所述的纤维素颗粒材料已及生产该纤维素颗粒材料的方法可用于许多不同的应用。

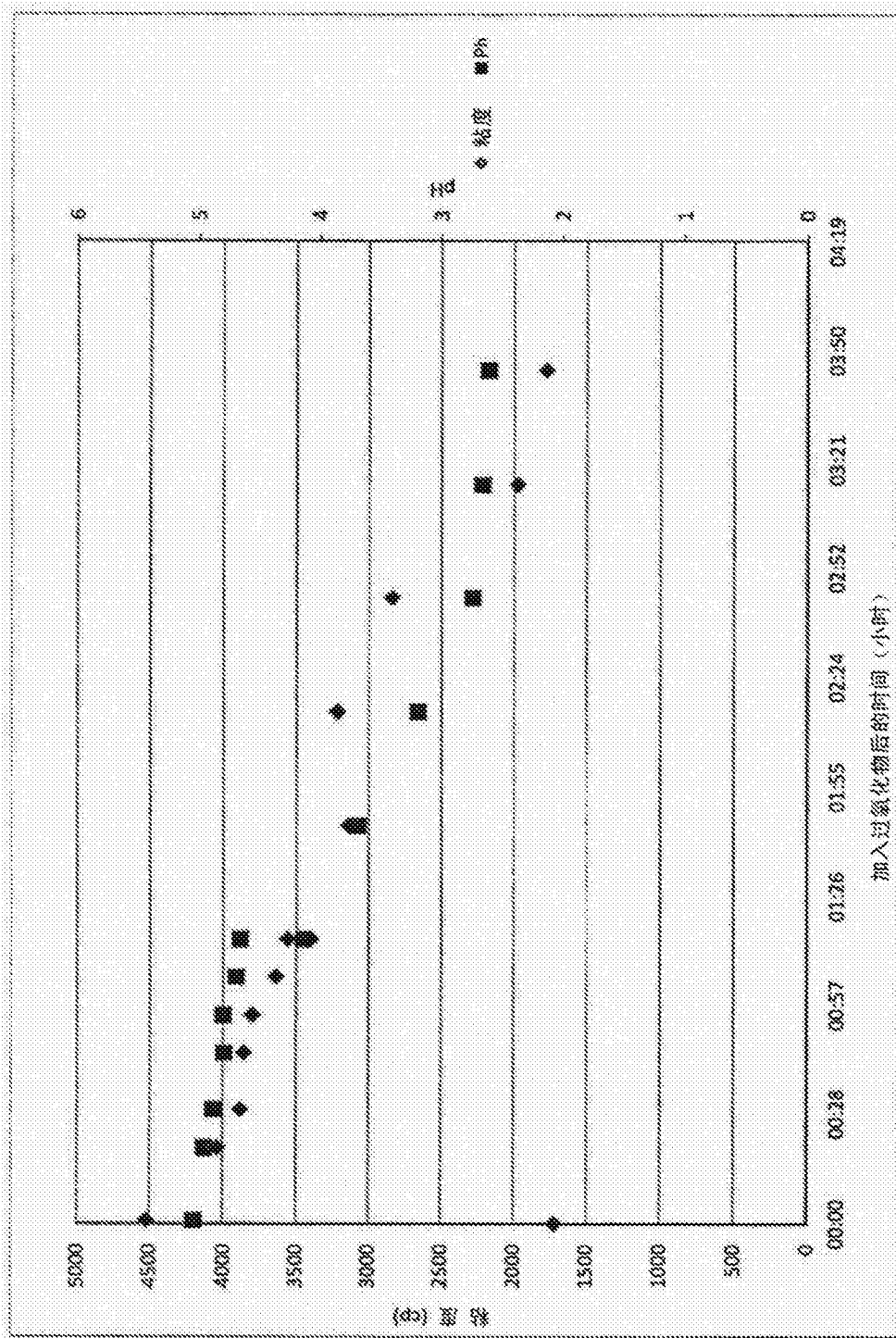


图 1