



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103923352 B

(45)授权公告日 2020.10.16

(21)申请号 201410147527.7

郭钊明 王斌

(22)申请日 2009.08.13

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103923352 A

代理人 韦欣华 李进

(43)申请公布日 2014.07.16

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/088423 2008.08.13 US

C08L 1/12(2006.01)

12/539800 2009.08.12 US

C08L 1/10(2006.01)

审查员 胡香玉

(62)分案原申请数据

200980131585.8 2009.08.13

(73)专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72)发明人 R.T.亨布雷 N.L.布查南

C.M.布查南 J.L.郎贝尔

M.E.唐纳森 M.G.戈尔布诺瓦

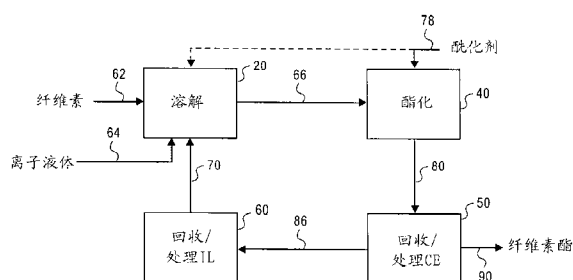
权利要求书1页 说明书57页 附图20页

(54)发明名称

羧基化离子液体方法制备的区域选择性取代的纤维素酯以及由此制备的产物

(57)摘要

本发明涉及包括区域选择性取代的纤维素酯的新型组合物。本发明的一个方面涉及从溶于离子液体的纤维素制备区域选择性取代的纤维素酯的方法。本发明的另一个方面涉及区域选择性取代的纤维素酯在诸如液晶显示器的保护膜和补偿膜之类的应用中的用途。



1. 补偿膜,该补偿膜包括至少一种具有 $C_6 > C_2 > C_3$ 的相对取代度比率的区域选择性取代的纤维素酯,其中所述区域选择性取代的纤维素酯包含丙酸纤维素,所述丙酸纤维素具有2.81的总取代度,2.77的丙酰基取代度,0.04的乙酰基取代度,1.00的C6位取代度,0.86的C3位取代度和0.95的C2位取代度。

羧基化离子液体方法制备的区域选择性取代的纤维素酯以及由此制备的产物

[0001] 本申请是分案申请,其母案的申请日为2009年8月13日、申请号为200980131585.8,名称为“羧基化离子液体方法制备的区域选择性取代的纤维素酯以及由此制备的产物”。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请是要求2008年2月13日提交的美国非临时申请序号12/030,387的优先权的部分延续申请案,该非临时申请要求美国临时申请序号60/901,615的优先权;本申请还要求2008年8月13日提交的美国临时申请61/088,423的优先权,其公开内容在此处以不与这里的陈述冲突的程度通过引用全文并入。

技术领域

[0004] 本发明一般性涉及纤维素酯和/或离子液体。本发明的一个方面涉及在离子液体中制备纤维素酯的方法。

背景技术

[0005] 纤维素是葡糖酐(anhydroglucose)的 β -1,4-连接的聚合物。纤维素典型地是不溶于水和几乎所有普通有机溶剂的高分子量的、多分散聚合物。未改性的纤维素在木材或棉产品中,例如在房屋建筑业或纺织品工业中的用途是众所周知的。未改性的纤维素也通常作为膜(例如玻璃纸)、作为纤维(例如粘胶人造丝)用于各种其它应用,或作为粉末(例如微晶纤维素)用于药物应用。改性纤维素,包括纤维素酯在内,也用于各种各样的工业应用。纤维素酯通常可以通过首先将纤维素转化为纤维素三酯,然后在酸性水介质中将该纤维素三酯水解为所需的取代度(DS)来制备,该取代度是每个葡糖酐单体的酯取代基的平均数。含有单一类型的酰基取代基的纤维素三酯在这些条件下的水解能够获得无规共聚物,该无规共聚物取决于最终的DS能够由至多8种不同单体组成。

[0006] 离子液体(ILs)是基本上仅仅含有阴离子和阳离子的液体。室温离子液体(RTILs)是在标准温度和压力下为液态的离子液体。与ILs结合的阳离子在结构上是多种多样的,但一般含有作为环结构的一部分的一个或多个氮,并且能够转化为季铵。这些阳离子的实例包括吡啶鎓、咪唑鎓、噻唑鎓、吡嗪鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、噁唑鎓、三唑鎓、噻唑鎓、哌啶鎓、吡咯烷鎓、喹啉鎓和异喹啉鎓。与ILs结合的阴离子也能够具有多种多样的结构,并且可以对ILs在不同介质中的溶解度具有重要影响。例如,含有疏水性阴离子例如六氟磷酸根或三氟甲磺酰亚胺类的ILs在水中具有极低的溶解度,而含有亲水性阴离子如氯根或乙酸根的ILs在水中完全可混溶。

[0007] 离子液体的名称一般可以缩写。烷基阳离子通常通过烷基取代基和阳离子的字母来命名,它们在一组括弧内给出,随后是阴离子的缩写。虽然没有特意地书写,但应该理解的是,该阳离子具有正电荷,而该阴离子具有负电荷。例如,[BMIm] OAc表示1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐,[AMIm] Cl表示氯化1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓盐,而[EMIm] OF表示1-乙

基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐。

[0008] 离子液体可能是高成本的；因此，它们作为溶剂在许多方法中的应用可能是不可行的。尽管这样，用于重新形成和/或再循环离子液体的方法和装置迄今是不够的。此外，许多制备离子液体的方法涉及利用卤化物和/或硫中间体，或利用金属氧化物催化剂。这种方法可以产生具有高水平的残留金属、硫、和/或卤化物的离子液体。

发明内容

[0009] 在本发明的一个实施方案中，提供了具有大于1的 C_6/C_3 相对取代度(RDS)比率或大于1的 C_6/C_2 RDS比率的区域选择性取代的纤维素酯。

[0010] 在本发明的另一个实施方案中，提供了其中RDS为 $C_6 > C_2 > C_3$ 的区域选择性取代的纤维素酯。

[0011] 在本发明的另一个实施方案中，提供了制备区域选择性取代的纤维素酯的方法。该方法包括：

[0012] (a) 将纤维素溶解在羧基化离子液体中，从而形成纤维素溶液；

[0013] (b) 让该纤维素溶液与至少两种酰化剂接触，从而提供包括纤维素酯的酰化纤维素溶液，其中该纤维素酯包括由羧基化离子液体给予的至少一个酰基；其中该酰化剂分阶段接连与该纤维素溶液接触；

[0014] (c) 让该酰化的纤维素溶液与非溶剂接触，以使至少一部分纤维素酯沉淀，从而提供包括沉淀的纤维素酯和羧基化离子液体的浆料；

[0015] (d) 从该羧基化离子液体中分离至少一部分沉淀的纤维素酯，从而提供回收的纤维素酯和分离的羧基化离子液体；以及

[0016] (e) 任选地，将至少一部分的分离的羧基化离子液体再循环以用于溶解附加的纤维素。

[0017] 在本发明的另一个实施方案中，提供了制备区域选择性取代的纤维素酯的方法。该方法包括：

[0018] (a) 将纤维素溶解在羧基化离子液体中，从而形成纤维素溶液；

[0019] (b) 让该纤维素溶液与至少两种酰化剂接触，从而提供包括纤维素酯的酰化纤维素溶液，其中该纤维素酯包括由羧基化离子液体给予的至少一个酰基；其中该酰化剂同时添加到纤维素溶液中；

[0020] (c) 让该酰化的纤维素溶液与非溶剂接触，以使至少一部分纤维素酯沉淀，和从而提供包括沉淀纤维素酯和羧基化离子液体的浆料；

[0021] (d) 从该羧基化离子液体中分离至少一部分沉淀的纤维素酯，从而提供回收的纤维素酯和分离的羧基化离子液体；以及

[0022] (e) 任选地，将至少一部分分离的羧基化离子液体再循环以用于溶解附加的纤维素。

[0023] 在本发明的另一个实施方案中，提供了照相软片(photographic film)、保护膜或补偿膜。

[0024] 在本发明的又一个实施方案中，提供了补偿膜(compensation film)，该补偿膜包括至少一种区域选择性取代的纤维素酯，其中该补偿膜具有从大约-400nm到大约+100 nm

的 R_{th} 范围。

[0025] 在又一个实施方案中,提供了制品,该制品包括该区域选择性取代的纤维素酯,这种制品包括,但不限于,热塑性模制品、涂层、个人护理产品和药物递送产品。

附图说明

[0026] 图1是描述在离子液体中制备纤维素酯的方法中涉及的主要步骤的简图;

[0027] 图2是制备纤维素酯的方法的更详细的图,描述用于提高该方法的总体效力和/或效率的多个附加/任选的步骤;

[0028] 图3是吸收率与时间的关系曲线(plot),其显示了5 wt%纤维素在氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓中的溶解;

[0029] 图4是吸收率与时间的关系曲线,其显示了溶于氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓的纤维素用5摩尔当量的乙酸酐的乙酰化;

[0030] 图5是吸收率与时间的关系曲线,其显示了5 wt%纤维素在氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓中的溶解;

[0031] 图6是吸收率与时间的关系曲线,其显示了溶于氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓的纤维素用3摩尔当量的乙酸酐在80℃下的乙酰化;

[0032] 图7是吸收率与时间的关系曲线,其显示了溶于氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓的纤维素用3摩尔当量的乙酸酐和0.2摩尔当量的甲磺酸在80℃下的乙酰化;

[0033] 图8是吸收率与时间的关系曲线,其显示了5 wt%纤维素在氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓中的溶解;

[0034] 图9是吸收率与时间的关系曲线,其显示了溶于氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓的纤维素用3摩尔当量的乙酸酐和0.2摩尔当量的甲磺酸在80℃下的乙酰化;

[0035] 图10是吸收率与时间的关系曲线,其显示了10 wt%纤维素在氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓中的溶解;

[0036] 图11是吸收率与时间的关系曲线,其显示了溶于氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓的纤维素用3摩尔当量的乙酸酐和0.2摩尔当量的甲磺酸在80℃下的乙酰化;

[0037] 图12是吸收率与时间的关系曲线,其显示了15 wt%纤维素在氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓中的溶解;

[0038] 图13是吸收率与时间的关系曲线,其显示了溶于氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓的纤维素用3摩尔当量的乙酸酐和0.2摩尔当量的甲磺酸在100℃下的乙酰化;

[0039] 图14是吸收率与时间的关系曲线,其显示了15 wt%纤维素在氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓中的溶解;

[0040] 图15为NMR谱,其显示了通过直接乙酰化制备的乙酸纤维素的质子核磁共振谱;

[0041] 图16是通过红外光谱法测定的wt%乙酸与时间的关系曲线;

[0042] 图17是吸收率与时间的关系取向,其显示了纤维素溶解之前的水从1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐中的去除;

[0043] 图18是吸收率与时间的关系曲线,其显示了在室温下10 wt%纤维素在1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐中的溶解;

[0044] 图19是吸收率与时间的关系曲线,其显示了溶于1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐的

纤维素用5摩尔当量的乙酸酐和0.1摩尔当量乙酸锌的乙酰化；

[0045] 图20是光谱分析,其显示了1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐的红外光谱,将0.5摩尔当量的乙酸酐加入到1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐中之后的红外光谱,以及在将另外0.5摩尔当量的乙酸酐加入到1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐中之后的红外光谱；

[0046] 图21是在第一次和第二次添加0.5摩尔当量的乙酸酐时的1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐的相对浓度与时间的关系曲线；

[0047] 图22为光谱分析,其显示了1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐的红外光谱,以及在2摩尔当量的甲醇的存在下将1当量的乙酸酐加入到1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐之后的红外光谱；

[0048] 图23是在添加2摩尔当量甲醇时和然后添加1当量的乙酸酐时的1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐的相对浓度与时间的关系曲线；

[0049] 图24是吸收率与时间的关系曲线,其显示了在80℃下纤维素在1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐中的溶解；

[0050] 图25是吸收率与时间的关系曲线,其显示了溶于1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐中纤维素的酯化；

[0051] 图26是光谱分析,其显示了由溶于1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐的纤维素制备的乙酸纤维素的环质子共振(上谱),以及由溶于氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓的纤维素制备的乙酸纤维素的环质子共振(下谱);和

[0052] 图27是光谱分析,其显示由溶于1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐的纤维素制备的乙酸纤维素在添加水之后(上谱)和添加水之前(下谱)的环质子共振；

[0053] 图28比较了溶于[BMI]Cl、[BMI]Cl + 5 wt%乙酸以及 [BMI]Cl + 10 wt%乙酸的纤维素 (5 wt%) 溶液的粘度；

[0054] 图29比较了没有助溶剂和具有甲基乙基酮作为助溶剂的纤维素接触混合物的溶液的粘度；

[0055] 图30示出了在溶于[BMI]OPr或者[BMI]OPr + 11.9 wt%丙酸的纤维素的酯化(3.7当量丙酸酐)过程中 1212 cm^{-1} 处的红外谱带的吸收率(丙烯酸酯和丙酸)与接触时间的关系曲线；

[0056] 图31显示了分批加入 Pr_2O (第一次) 和 Ac_2O (第二次) 的吸收率与时间的关系曲线,说明了在实验过程中的纤维素的酯化($1756, 1233, 1212\text{ cm}^{-1}$)、酸酐的消耗(1815 cm^{-1})以及羧酸的共同产生(1706 cm^{-1})；

[0057] 图32示出了在分批加入 Pr_2O (第一次) 和 Ac_2O (第二次) 之后的接触期间除去的样品的质子核磁共振谱；

[0058] 图33在分批加入 Pr_2O (第一次) 和 Ac_2O (第二次) 之后 [系列1]、在分批加入 Ac_2O (第一次) 和 Pr_2O (第二次) [系列2],和在混合添加 Pr_2O 和 Ac_2O [系列3] 之后的样品的 ^{13}C NMR谱中的羰基区域；

[0059] 图34示出了通过分批加入 Pr_2O (第一次) 和 Ac_2O (第二次) [系列1]、通过分批加入 Ac_2O (第一次) 和 Pr_2O (第二次) [系列2]、以及通过混合添加 Pr_2O 和 Ac_2O [系列3] 所制备的乙酸丙酸纤维素的DS与玻璃化转变温度(T_g)的关系曲线；

[0060] 图35示出了通过分批加入 Pr_2O (第一次) 和 Ac_2O (第二次) [系列1]、通过分批加入 Ac_2O (第一次) 和 Pr_2O (第二次) [系列2]以及通过混合添加 Pr_2O 和 Ac_2O [系列3]所制备的乙酸丙酸纤维素的丙酸DS (DS propionate) 与玻璃化转变温度 (T_g) 的关系曲线。

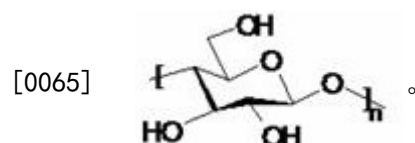
具体实施方式

[0061] 图1示出了制备纤维素酯的简化系统。图1的系统通常包括溶解区20, 酯化区40, 纤维素酯回收/处理区50以及离子液体回收/处理区60。

[0062] 如图1所示, 纤维素和离子液体 (“IL”) 可以分别经由管线62和64供应至溶解区20。在溶解区20中, 该纤维素能够被溶解, 从而形成包括纤维素和离子液体的初始纤维素溶液。该初始纤维素溶液然后能够被输送到酯化区40。在酯化区40中, 包括该溶解的纤维素的反应介质可以接受足以至少部分将该纤维素酯化的反应条件, 从而产生初始纤维素酯。能够将酰化剂加入到酯化区40和/或溶解区20中, 以有助于促进溶解的纤维素在酯化区40中的酯化。

[0063] 如图1所示, 酯化介质可以经由管线80从酯化区40排出, 此后输送到纤维素酯回收/处理区50, 在那里, 该初始纤维素酯能够被回收和处理, 从而产生最终纤维素酯, 该最终纤维素酯经由管线90从回收/处理区50中排出。再循环料流经由管线86由纤维素酯回收/处理区50产生。该再循环料流可以包括源于最初引入到溶解区20中的衍生自离子液体的改变后的离子液体 (altered ionic liquid)。管线86中的再循环料流还可以包括各种其它的化合物, 包括在上游区20、40、50中发生的反应的副产物或在上游区20、40、50中使用的添加剂。管线86中的再循环料流能够被引入到离子液体回收/处理区60中, 在那里, 它能够经历分离和/或重新形成 (reformation) 过程。再循环离子液体能够由离子液体回收/处理区60产生, 并且能够经由管线70返回到溶解区20。紧接着在以下提供了在图1的纤维素酯制备系统中涉及的料流、反应和步骤的附加细节。

[0064] 经由管线62供应给溶解区20的纤维素能够是适用于制备纤维素酯的本领域中已知的任何纤维素。在一个实施方案中, 适用于本发明的纤维素能够由木质纸浆形式的软或硬木获得, 或者由一年生植物例如棉或玉米获得。该纤维素可以是包括许多葡萄糖酐单体单元的 β -1,4-连接的聚合物。适用于本发明的纤维素通常可以包括以下结构:



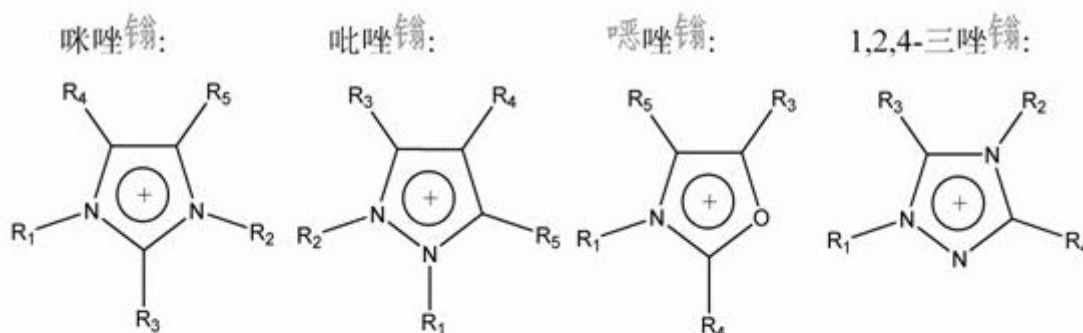
[0066] 另外, 本发明中使用的纤维素可以具有至少约90 wt%, 至少约95 wt%, 或至少98 wt%的 α -纤维素含量。

[0067] 经由管线62供应给溶解区20的纤维素可以具有至少约10, 至少约250, 至少约1,000, 或至少5,000的聚合度 (DP)。当提到纤维素和/或纤维素酯时, 这里使用的术语“聚合度”表示每纤维素聚合物链的葡萄糖酐单体单元的平均数。此外, 该纤维素可以具有在约1,500到约850,000范围内, 在约40,000到约200,000范围内, 或在55,000到约160,000范围内的重均分子量。另外, 适用于本发明的纤维素能够为片、锤磨片 (hammer milled sheet)、纤维或粉末形式。在一个实施方案中, 该纤维素可以是具有小于约500微米 (μm), 小于约400 μm , 或小于300 μm 的平均粒度。

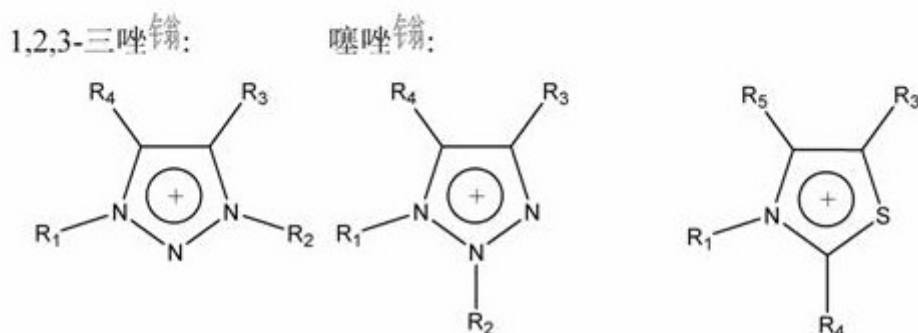
[0068] 经由管线64供应给溶解区20的离子液体可以是能够至少部分溶解纤维素的任何离子液体。在这里使用的术语“离子液体”表示基本上仅含有离子的任何物质,并且具有在200℃或更低温度的熔点。在一个实施方案中,适用于本发明的离子液体能够是溶解纤维素的离子液体。在这里使用的术语“溶解纤维素的离子液体”表示能够以足够产生至少0.1 wt%纤维素溶液的量溶解纤维素的任何离子液体。在一个实施方案中,经由管线64供应给溶解区20的离子液体能够具有在该离子液体的熔点以上至少10℃的温度。在另一个实施方案中,该离子液体可以具有在约0至约100℃范围内,在约20至约80℃范围内,或在25至 50℃范围内的温度。

[0069] 在一个实施方案中,经由管线64供应给溶解区20的离子液体能够包括水、含氮碱、醇或羧酸。管线64中的离子液体可以包括低于约15 wt%的水、含氮碱、醇和羧酸的每一种;低于约5 wt%的水、含氮碱、醇和羧酸的每一种;或低于2 wt%的水、含氮碱、醇和羧酸的每一种。

[0070] 如上所述,离子液体包括离子。这些离子包括阳离子(即带正电荷的离子)和阴离子(即带负电荷的离子)两者。在一个实施方案中,适用于本发明的离子液体的阳离子可以包括的,但不限于,咪唑鎓,吡唑鎓,噁唑鎓,1,2,4-三唑鎓,1,2,3-三唑鎓,和/或噻唑鎓阳离子,它们对应于下列结构:



[0071]



[0072] 在以上结构式中, R_1 和 R_2 可以独立地是 C_1 - C_8 烷基、 C_2 - C_8 烯基或 C_1 - C_8 烷氧基烷基。 R_3 、 R_4 和 R_5 可以独立地是氢(hydrido)、 C_1 - C_8 烷基、 C_2 - C_8 烯基、 C_1 - C_8 烷氧基烷基或 C_1 - C_8 烷氧基。在一个实施方案中,本发明中使用的离子液体的阳离子可以包括烷基取代的咪唑鎓阳离子,其中 R_1 是 C_1 - C_4 烷基,且 R_2 是不同的 C_1 - C_4 烷基。

[0073] 在本发明的一个实施方案中,溶解纤维素的离子液体可以是羧基化离子液体。在这里使用的术语“羧基化离子液体”表示包括一个或多个羧酸根阴离子的任何离子液体。适用于本发明的羧基化离子液体的羧酸根阴离子包括,但不限于, C_1 - C_{20} 直链或支链羧酸根或

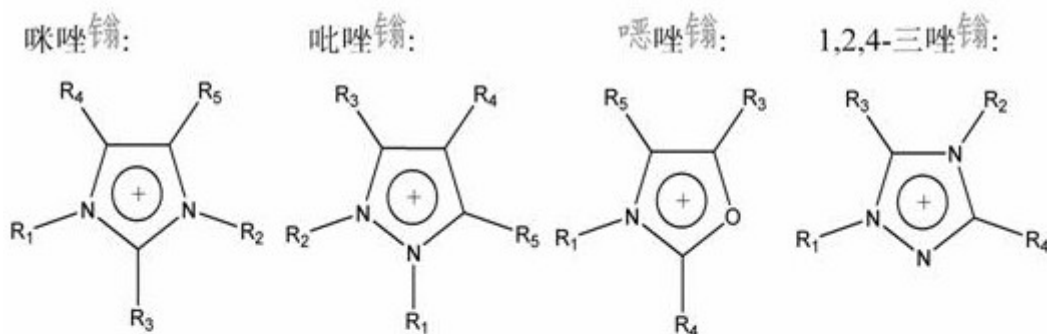
取代的羧酸根阴离子。用于羧基化离子液体的适合的羧酸根阴离子的实例包括,但不限于,甲酸根,乙酸根,丙酸根,丁酸根,戊酸根,己酸根,乳酸根,草酸根,或氯-,溴-,氟-取代的乙酸根,丙酸根,或丁酸根等。在一个实施方案中,羧基化的离子液体的阴离子可以是C₂-C₆直链羧酸根。此外,该阴离子可以是乙酸根,丙酸根,丁酸根,或者乙酸根、丙酸根和/或丁酸根的混合物。

[0074] 适用于本发明的羧基化离子液体的实例包括,但不限于,1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐,1-乙基-3-甲基咪唑鎓丙酸盐,1-乙基-3-甲基咪唑鎓丁酸盐,1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐,1-丁基-3-甲基咪唑鎓丙酸盐,1-丁基-3-甲基咪唑鎓丁酸盐,或它们的混合物。

[0075] 在本发明的一个实施方案中,以羧基化离子液体的总离子含量为基准,该羧基化离子液体可以含有低于按重量计百万分之200份(ppmw),低于100 ppmw,低于50 ppmw,或低于10 ppmw的量的硫。另外,以羧基化离子液体的总离子含量为基准,该羧基化离子液体可以含有低于200 ppmw,低于100 ppmw,低于50 ppmw,或低于10 ppmw的总卤素含量。此外,以羧基化离子液体的总离子含量为基准,该羧基化离子液体可以含有低于200 ppmw,低于100 ppmw,低于50 ppmw,或低于10 ppmw的总金属含量。在一个实施方案中,羧基化离子液体可以含有低于200 ppmw,低于100 ppmw,低于50 ppmw,或低于10 ppmw的过渡金属。羧基化离子液体的硫、卤素和金属含量可以通过X射线荧光(XRF)光谱法来测定。

[0076] 本发明的羧基化离子液体能够通过本领域已知用于制备具有至少一个羧酸根阴离子的离子液体的任何方法来形成。在一个实施方案中,本发明的羧基化离子可以通过首先形成中间离子液体来形成。该中间离子液体可以是能够参与阴离子交换反应的任何已知的离子液体。

[0077] 在一个实施方案中,该中间离子液体可以包括多种阳离子,例如咪唑鎓,吡唑鎓,噁唑鎓,1,2,4-三唑鎓,1,2,3-三唑鎓,和/或噻唑鎓阳离子,它们对应于下列结构:



[0078]



[0079] 在以上结构式中,R₁和R₂可以独立地是C₁-C₈烷基、C₂-C₈烯基或C₁-C₈ 烷氧基烷基。

R₃、R₄和 R₅ 可以独立地是氢(hydrido)、C₁-C₈烷基、C₂-C₈烯基、C₁-C₈ 烷氧基烷基或C₁-C₈烷氧基。在一个实施方案中,本发明中使用的中间离子液体的阳离子可以包括烷基取代的咪唑鎓阳离子,其中R₁是C₁-C₄烷基,且R₂是不同的C₁-C₄ 烷基。在一个实施方案中,该中间离子液体的阳离子可以包括1-乙基-3-甲基咪唑鎓或1-丁基-3-甲基咪唑鎓。

[0080] 另外,该中间离子液体可以包括多种阴离子。在一个实施方案中,该中间离子液体可以包括多种羧酸根阴离子,例如甲酸根、乙酸根和/或丙酸根阴离子。

[0081] 在一个实施方案中,该中间离子液体可以包括烷基胺甲酸盐。该烷基胺甲酸盐的胺阳离子可以包括任何上述取代的或未被取代的咪唑鎓,吡唑鎓,噁唑鎓,1,2,4-三唑鎓,1,2,3-三唑鎓,和/或噻唑鎓阳离子。在一个实施方案中,该烷基胺甲酸盐的胺可以是烷基取代的咪唑鎓,烷基取代的吡唑鎓,烷基取代的噁唑鎓,烷基取代的三唑鎓,烷基取代的噻唑鎓以及它们的混合物。在一个实施方案中,烷基胺甲酸盐的胺可以是烷基取代的咪唑鎓。适用于本发明的烷基胺甲酸盐的实例包括,但不限于,1-甲基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐,1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐,1-丙基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐,1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐,1-戊基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐,和/或1-辛基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐。

[0082] 用于本发明的中间离子液体可以通过让至少一种胺与至少一种甲酸烷基酯接触来形成。适用于本发明的胺类包括,但不限于,取代的或未被取代的咪唑类,吡唑类,噁唑类,三唑类,和/或噻唑类。在一个实施方案中,该烷基胺甲酸盐可以通过让至少一种烷基取代的咪唑与至少一种甲酸烷基酯接触来形成。适用于形成中间离子液体的烷基取代的咪唑类包括,但不限于,1-甲基咪唑,1-乙基咪唑,1-丙基咪唑,1-丁基咪唑,1-己基咪唑,和/或1-辛基咪唑。适用于形成中间离子液体的甲酸烷基酯的实例包括,但不限于,甲酸甲酯,甲酸乙酯,甲酸丙酯,甲酸异丙酯,甲酸丁酯,甲酸异丁酯,甲酸叔丁酯,甲酸己酯,甲酸辛酯等。在一个实施方案中,用于形成中间离子液体的甲酸烷基酯可以包括甲酸甲酯。

[0083] 一旦该中间离子液体已经形成,该中间离子液体可以与一种或多种羧酸根阴离子给体在足以使该中间离子液体至少部分转化为至少一种上述羧基化离子液体的接触时间、压力和温度下接触。这种相互转化可以经由该羧酸根阴离子给体和该中间离子液体之间的阴离子交换来完成。在一个实施方案中,烷基胺甲酸盐的至少一部分甲酸根可以经由阴离子交换用来源于一种或多种羧酸根阴离子给体的羧酸根阴离子置换。

[0084] 可用于本发明的羧酸根阴离子给体可以包括能够供给至少一种羧酸根阴离子的任何物质。适用于本发明的羧酸根阴离子给体的实例包括,但不限于,羧酸类,酸酐类,和/或羧酸烷基酯类。在一个实施方案中,该羧酸根阴离子给体可以包括一种或多种C₂-C₂₀直链-或支链烷基或芳基羧酸、酸酐或甲酯。另外,该羧酸根阴离子给体可以包括一种或多种C₂-C₁₂直链烷基羧酸、酸酐或甲酯。此外,该羧酸根阴离子给体可以包括一种或多种C₂-C₄直链烷基羧酸、酸酐或甲酯。在一个实施方案中,该羧酸根阴离子给体可以包括至少一种酸酐,其可以包括乙酸酐,丙酸酐,丁酸酐,异丁酸酐,戊酸酐,己酸酐,2-乙基己酸酐,壬酸酐,月桂酸酐,棕榈酸酐,硬脂酸酐,苯甲酸酐,取代的苯甲酸酐,邻苯二甲酸酐,间苯二甲酸酐以及它们的混合物。

[0085] 可用于本发明的羧酸根阴离子给体的量可以是适合于将至少一部分中间离子液体转化为羧基化离子液体的任何量。在一个实施方案中,羧酸根阴离子给体与中间离子液体能够以约1:1到约20:1的羧酸根阴离子给体与中间离子液体阴离子含量、或1:1到6:1的

羧酸根阴离子给体与中间离子液体阴离子含量的摩尔比存在。在一个实施方案中,当烷基胺甲酸盐作为中间离子液体存在时,该羧酸根阴离子给体能够以1至20摩尔当量/烷基胺甲酸盐,或1至6摩尔当量/烷基胺甲酸盐的量存在。

[0086] 在中间离子液体和羧酸根阴离子给体之间的阴离子交换可以在至少一种醇的存在下完成。可用于本发明的醇类包括,但不限于,烷基醇类或芳基醇类,如甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇,异丁醇,叔丁醇,苯酚等。在一个实施方案中,醇可以是甲醇。在中间离子液体的相互转化过程中存在于接触混合物中的醇的量可以是在约0.01到约20摩尔当量的离子液体的范围内,或在1到10摩尔当量的离子液体的范围内。

[0087] 在一个实施方案中,水能够在中间离子液体和羧酸根阴离子给体之间的阴离子交换过程中存在于接触混合物中。在中间离子液体的相互转化过程中存在于接触混合物中的水的量可以是在约0.01到约20摩尔当量的离子液体的范围内,或在1到10摩尔当量的离子液体的范围内。

[0088] 如上所述,中间离子液体与羧基化离子液体的相互转化可以在足够使中间离子液体至少部分转化为羧基化离子液体的接触时间、压力和温度下进行。在一个实施方案中,该相互转化可以进行约1分钟至约24小时,或30分钟至 18小时。另外,该相互转化可以在高达21,000 kPa,或高达10,000 kPa的压力下进行。在一个实施方案中,该相互转化可以在约100至约21,000 kPa,或100至 10,000kPa的压力下进行。此外,该相互转化可以在约0至约200℃,或25至 170℃的温度下进行。

[0089] 在一个实施方案中,该所得羧基化离子液体可以包括羧酸根阴离子,该羧酸根阴离子包括取代或未取代的C₁-C₂₀直链-或支链羧酸根阴离子。在一个实施方案中,该羧酸根阴离子可以包括C₂-C₆直链羧酸根阴离子。另外,该羧基化离子液体可以包括羧酸根阴离子,例如甲酸根,乙酸根,丙酸根,丁酸根,戊酸根,己酸根,乳酸根,和/或草酸根。在一个实施方案中,该羧基化离子液体可以包括至少50%羧酸根阴离子,至少70%羧酸根阴离子,或至少90%羧酸根阴离子。在另一个实施方案中,该羧基化离子液体可以包括至少50%乙酸根阴离子,至少70%乙酸根阴离子,或至少90%乙酸根阴离子。

[0090] 在本发明的可供选择的实施方案中,上述溶解纤维素的离子液体可以是卤化物离子液体。在这里使用的术语“卤化物离子液体”表示含有至少一种卤化物阴离子的任何离子液体。在一个实施方案中,该卤化物离子液体的卤化物阴离子可以是氟离子、氯离子、溴离子和/或碘离子。在另一个实施方案中,该卤化物阴离子可以是氯离子和/或溴离子。另外,如上所述,溶解纤维素的离子液体的阳离子可以包括,但不限于,咪唑鎓,吡唑鎓,噁唑鎓,1,2,4-三唑鎓,1,2,3-三唑鎓,和/或噻唑鎓阳离子。本领域已知适合于制备卤化物离子液体的任何方法能够在本发明中使用。

[0091] 适用于本发明的卤化物离子液体的实例包括,但不限于,氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓,氯化1-丙基-3-甲基咪唑鎓,氯化1-乙基-3-甲基咪唑鎓,氯化1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓或它们的混合物。

[0092] 再次参见图1,供应给溶解区20的纤维素的量相对于供应给溶解区20的离子液体(包括再循环离子液体)的累积量的重量百分率,以纤维素和离子液体的总重量为基准计,可以是在约1到约40 wt%的范围内,在约5到约25 wt%的范围内,或在10到 20 wt%的范围内。在一个实施方案中,在溶解区20中形成的所得介质可以包括其它组分,例如水、醇、酰化

剂和/或羧酸类。在一个实施方案中,在溶解区20中形成的介质可以包括,以介质的总重量为基准计,在约0.001到约200 wt%的范围内,在约1到约100 wt%的范围内,或在5至 15 wt%的范围内量的水。另外,在溶解区20中形成的介质可以包括,以该介质的总重量为基准计,在约0.001到约200 wt%的范围内,在约1到约100 wt%的范围内,或在5至 15 wt%的范围内的醇的总浓度。

[0093] 在溶解区20中形成的介质可以任选包括一种或多种羧酸类。另外,在溶解区20中形成的介质可以包括,以在溶解区20中形成的介质中的离子液体的总浓度为基准计,在约0.01到约25 wt%的范围内,在约0.05到约15 wt%的范围内,或在0.1至 5 wt%的范围内的羧酸类的总浓度。可用于本实施方案的适合的羧酸类的实例包括,但不限于,乙酸,丙酸,丁酸,异丁酸,戊酸,己酸,2-乙基己酸,壬酸,月桂酸,棕榈酸,硬脂酸,苯甲酸,取代的苯甲酸,邻苯二甲酸和间苯二甲酸。在一个实施方案中,在溶解区20中形成的介质中的羧酸可以包括乙酸,丙酸,和/或丁酸。

[0094] 如以下参考图2所详细说明的,在溶解区20中形成的介质中存在的至少一部分羧酸能够来源于经由管线70引入的再循环羧基化离子液体。虽然不希望受理论制约,但发明人出乎意料地发现,在溶解区20中形成的介质中使用羧酸可以减小纤维素/离子液体溶液的粘度,因此能够更容易加工该溶液。另外,羧酸在溶解区20中的介质中的存在似乎减小了所使用的离子液体的熔点,从而允许在比预期更低的温度下加工该离子液体。

[0095] 在溶解区20中形成的介质可以任选包括如下文更详细论述的酰化剂。该任选的酰化剂可以经由管线78引入到溶解区20中。在一个实施方案中,以溶解区20中的介质中的纤维素的总量为基准计,在溶解区20中形成的介质可以包括在约0.01摩尔当量至约20摩尔当量范围内,在约0.5摩尔当量至约10摩尔当量范围内,或在1.8摩尔当量至约4摩尔当量的酰化剂。

[0096] 在溶解区20中形成的介质还可以包括如以下参照图2所详细论述的再循环离子液体。该再循环离子液体可以经由管线70引入到溶解区20中。另外,以在溶解区20中的离子液体的总量为基准计,该在溶解区20中形成的介质可以包括在约0.01到约99.99 wt%的范围内,在约10到约99 wt%的范围内,或在90至 98 wt%的范围内的再循环离子液体。

[0097] 在一个实施方案中,该介质可以任选包括不混溶的或基本上不混溶的助溶剂。这种助溶剂可以包括与纤维素-离子液体混合物不混溶或纤维素-离子液体混合物微溶的一种或多种助溶剂。令人惊讶地,不混溶的或微溶的助溶剂的添加在接触纤维素-离子液体混合物时没有引起纤维素的沉淀。然而,在与酰化剂接触时,如以下详细论述的,该纤维素能够被酯化,相对于以前的不混溶的或微溶的助溶剂,这能够改变此刻的纤维素酯-离子液体溶液的溶解度。因此,在酯化之后,该接触混合物可以变成单相或纤维素酯-离子液体在该助溶剂中的高度分散的混合物。所得单相或分散相具有比初始纤维素-离子液体溶液低得多的溶液粘度。

[0098] 该发现是重要的,因为现在能够使用此前高粘性的纤维素溶液来制备纤维素酯,同时仍然维持混合和加工该溶液的能力。该发现也提供了在较低的接触温度下加工高粘性的纤维素-离子液体溶液的可行的方法。

[0099] 适用于本发明的不混溶的或微溶的助溶剂能够包括烷基或芳基酯类,酮类,烷基卤,疏水性离子液体等。不混溶的或微溶的助溶剂的特定例子包括,但不限于,乙酸甲酯,乙

酸乙酯,乙酸异丙酯,丙酸甲酯,丁酸甲酯,丙酮,甲乙酮,氯仿,二氯甲烷,烷基咪唑鎓六氟磷酸盐,烷基咪唑鎓三氟甲磺酰亚胺盐(triflimide)等。在一个实施方案中,该不混溶的或微溶的助溶剂可以包括乙酸甲酯,丙酸甲酯,丁酸甲酯,甲基乙基酮,和/或二氯甲烷。不混溶的或微溶的助溶剂与纤维素-离子液体混合物的重量比可以在约1:20到约20:1的范围内,或在由1:5到 5:1的范围内。

[0100] 在一个实施方案中,经由管线62进入溶解区20的纤维素最初能够分散在离子液体中。纤维素在离子液体中的分散能够通过本领域已知的任何混合方式来实现。在一个实施方案中,纤维素的分散可以通过机械混合,例如用一种或多种机械均化器混合来实现。

[0101] 在将纤维素已经分散在离子液体中之后,能够使用本领域已知的任何方法来实现纤维素在溶解区20中的溶解以及混合物中任何挥发性组分的至少一部分的去除。例如,纤维素的溶解可以通过降低压力和/或提高最初在溶解区20中形成的纤维素/离子液体分散体的温度来实现。因此,在将纤维素分散在该离子液体中之后,在溶解区20中,该压力能够被降低。在一个实施方案中,溶解区20中的压力可以降低至低于约100毫米汞柱(mm Hg),或低于50 mm Hg。另外,该纤维素/离子液体分散体能够被加热至从约60到约100℃,或从70到约85℃范围内的温度。在溶解之后,该所得溶液可以在上述温度和压力下维持约0至约100小时,或约1至约4小时的时间。以该溶液的总重量为基准计,在溶解区20中形成的纤维素溶液可以包括约1至约40 wt%,或5至 20 wt%的纤维素。在另一个实施方案中,以该溶液的总重量为基准计,在溶解区20中形成的纤维素溶液可以包括至少10 wt%的溶解纤维素。

[0102] 溶解之后,至少一部分的所得纤维素溶液可以经由管线66从溶解区20中排出,并输送到酯化区40。在一个实施方案中,至少一种酰化剂可以被引入到酯化区40中,以便将至少一部分纤维素酯化。如上所述,在另一个实施方案中,至少一种酰化剂可以被引入到溶解区20中。另外,该酰化剂可以在将纤维素溶于该离子液体中之后添加。任选,在该纤维素溶解在该离子液体中之前,可以将至少一部分酰化剂加入到该离子液体中。不论在何处添加酰化剂,酯化区40中的至少一部分纤维素能够在与酰化剂接触之后进行酯化。

[0103] 在这里使用的术语“酰化剂”表示能够提供至少一个酰基至纤维素的任何化合物。在这里使用的术语“酰基”表示通过除去羟基而由有机酸产生的任何有机基。可用于本发明的酰化剂可以是一种或多种C₁-C₂₀直链或支链烷基或芳基羧酸酐,羧酰卤(carboxylic acid halide),双烯酮,或乙酰乙酸酯类。适合在本发明中用作酰化剂的羧酸酐的实例包括,但不限于乙酸酐,丙酸酐,丁酸酐,异丁酸酐,戊酸酐,己酸酐,2-乙基己酸酐,壬酸酐,月桂酸酐,棕榈酸酐,硬脂酸酐,苯甲酸酐,取代的苯甲酸酐,邻苯二甲酸酐和间苯二甲酸酐。适合在本发明中用作酰化剂的羧酰卤的实例包括,但不限于,乙酰氯,丙酰氯,丁酰氯,己酰氯,2-乙基己酰氯,月桂酰氯,棕榈酰氯,苯甲酰氯,取代的苯甲酰氯和硬脂酰氯。适合在本发明中用作酰化剂的乙酰乙酸酯类的实例包括,但不限于,乙酰乙酸甲酯,乙酰乙酸乙酯,乙酰乙酸丙酯,乙酰乙酸丁酯和乙酰乙酸叔丁酯。在一个实施方案中,该酰化剂可以是选自乙酸酐,丙酸酐,丁酸酐,2-乙基己酸酐和壬酸酐中的C₂-C₉直链或支链烷基羧酸酐。

[0104] 以反应介质中的离子液体的重量为基准计,酯化区40中形成的反应介质可以包括约1至约40 wt%范围内,在约5至约25 wt%的范围内,或在10至 20 wt%范围内的纤维素。另外,以反应介质的总重量为基准计,酯化区40中形成的反应介质可以包括约20至约98 wt%范围内,在约30至约95 wt%范围内,或在50至 90 wt%范围内的离子液体。此外,以反应介质

的总重量为基准计,酯化区40中形成的反应介质可以包括在约1至约50 wt%范围内,在约5至约30 wt%范围内,或在10至 20 wt%范围内的酰化剂。此外,在酯化区40中形成的反应介质可以具有低于15 wt%,低于5 wt%,或低于2 wt%的含氮碱和羧酸的累积浓度。

[0105] 在一个实施方案中,酯化区40中的纤维素与酰化剂的重量比能够是在约90:10到约10:90,在约60:40至约25:75的范围内,或在45:55至 35:65范围内。在一个实施方案中,该酰化剂能以低于5、低于4、低于3或低于2.7摩尔当量/脱水葡萄糖单位的量存在于酯化区40中。

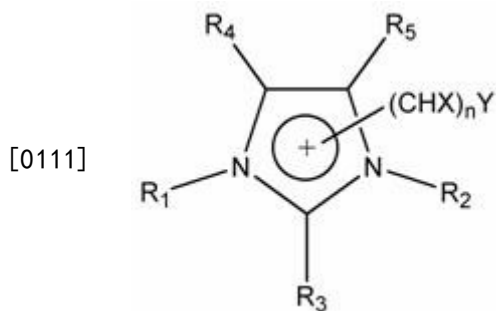
[0106] 在本发明的一个实施方案中,当卤化物离子液体用作溶解纤维素的离子液体时,在纤维素的酯化中可以使用有限过量的酰化剂,以便获得具有特定DS的纤维素酯。因此,在一个实施方案中,在酯化过程中能够使用低于20%摩尔过量,低于10%摩尔过量,低于5%摩尔过量,或1%摩尔过量的酰化剂。

[0107] 在本发明的优选实施方案中,当在纤维素的酯化中使用2种或更多种酰化剂时,该两种或更多种酰化剂可以作为混合物添加,或者该添加可以分批进行。在分批加入时,该酰化剂接连地添加。优选地,在分批添加时,在添加下一种酰化剂之前,使至少约80摩尔%的第一酰化剂与纤维素反应。

[0108] 任选地,一种或多种催化剂可以被引入到酯化区40中,以有助于纤维素的酯化。本发明中使用的催化剂可以是增加酯化区40中的酯化率的任何催化剂。适用于本发明的催化剂的实例包括,但不限于,硫酸、烷基磺酸、芳基磺酸、官能化离子液体之类的质子酸,以及MX_n类的弱路易斯酸,其中M是过渡金属,例如B,Al,Fe,Ga,Sb,Sn,As,As,Zn,Mg,或Hg,且X是卤素,羧酸根,磺酸根,醇根(alkoxide),烷基或芳基。在一个实施方案中,该催化剂是质子酸。该质子酸催化剂可以具有在约-5至约10的范围内,或在-2.5至 2.0的范围内的pK_a。适合的质子酸催化剂的实例包括甲磺酸(MSA)、对甲苯磺酸等。在一个实施方案中,一种或多种催化剂可以是路易斯酸。适合用作催化剂的路易斯酸的实例包括ZnCl₂、Zn(OAc)₂等。当使用催化剂时,在添加酰化剂之前,该催化剂可以加入到纤维素溶液中。在另一个实施方案中,该催化剂可以与该酰化剂一起作为混合物加入到纤维素溶液中。

[0109] 另外,官能化离子液体可以用作纤维素的酯化过程中的催化剂。官能化离子液体是通过酰化剂有效催化纤维素酯化的含有特定的官能团如磺酸氢根、烷基或芳基磺酸根和羧酸根的离子液体。官能化离子液体的实例包括1-烷基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐、甲磺酸盐、甲苯磺酸盐和三氟乙酸盐,其中该烷基可以是C₁-C₁₀直链烷基。另外,适用于本发明的官能化离子液体是其中官能团以共价键连接到该阳离子的那些离子液体。因此,官能化离子液体可以是含有官能团的离子液体,并且能够用酰化剂催化纤维素的酯化。

[0110] 适用于本发明的以共价键连接的官能化离子液体的实例包括,但不限于,下列结构:

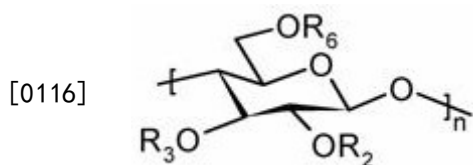


[0112] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 基团的至少一个被基团 $(CHX)_nY$ 替代,其中X是氢或卤素,n 是在1-10的范围内的整数,且Y是磺酸根(sulfonic)或羧酸根,和剩余的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 基团是以上所述的关于适合用作溶解纤维素的离子液体的阳离子的基团。适合用于本发明中使用的官能化离子液体的阳离子的实例包括,但不限于,1-烷基-3-(1-羧基-2,2-二氟乙基)咪唑鎓,1-烷基-3-(1-羧基-2,2-二氟丙基)咪唑鎓,1-烷基-3-(1-羧基-2,2-二氟-丁基)咪唑鎓,1-烷基-3-(1-羧基-2,2-二氟己基)咪唑鎓,1-烷基-3-(1-磺酰乙基)咪唑鎓,1-烷基-3-(1-磺酰丙基)咪唑鎓,1-烷基-3-(1-磺酰丁基)咪唑鎓以及1-烷基-3-(1-磺酰己基)咪唑鎓,其中该烷基可以是 C_1 - C_{10} 直链烷基。

[0113] 用于催化纤维素的酯化的催化剂的量可以根据所使用的催化剂的类型、所使用的酰化剂的类型、离子液体的类型、接触温度以及接触时间而改变。因此,所使用的催化剂的宽范围浓度被本发明考虑在内。在一个实施方案中,酯化区40中使用的催化剂的量可以是在约0.01到约30摩尔%的催化剂/脱水葡萄糖单位(AGU),在约0.05至约10摩尔%的催化剂/AGU的范围内,或在0.1至 5摩尔%的催化剂/AGU的范围内。在一个实施方案中,催化剂的用量能够低于30摩尔%的催化剂/AGU,低于10摩尔%的催化剂/AGU,低于5摩尔%的催化剂/AGU,或低于1摩尔%的催化剂/AGU。在另一个实施方案中,在催化剂作为二元组分使用时,二元组分的用量可以是在约0.01至约100摩尔%/AGU的范围内,在约0.05至约20摩尔%/AGU的范围内,或在0.1至 5摩尔%/AGU的范围内。

[0114] 本发明人已经发现了明显与在纤维素酯化过程中使用作为二元组分的催化剂有关的许多令人惊讶的和未预料的优点。例如,本发明人已经发现,引入二元组分可以加速酯化的速率。非常令人惊讶地,该二元组分还可以用于改进溶液和产物颜色,防止酯化混合物的胶凝,提供相对于酰化剂的用量的增加的DS值,和/或有助于降低纤维素酯产物的分子量。虽然不希望受理论制约,但据认为,二元组分的使用起到了改变含有溶解纤维素酯的离子液体的网络结构的作用。该网络结构的变化可以导致所观察到的使用二元组分的令人惊讶的和出乎意料的优点。

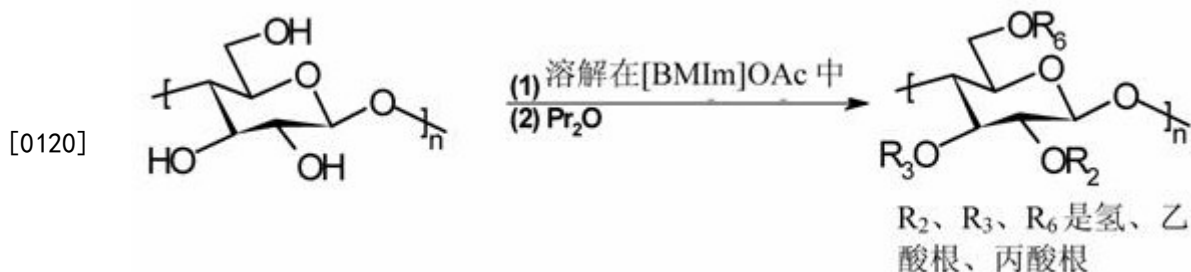
[0115] 如上所述,至少一部分的该纤维素可以在酯化区40中进行酯化反应。在酯化区40中进行的酯化反应可以起到将纤维素上含有的至少一部分羟基转化为酯基,从而形成纤维素酯的作用。这里使用的术语“纤维素酯”表示具有至少一个酯取代基的纤维素聚合物。此外,术语“混合纤维素酯”表示在单一纤维素酯聚合物链上具有至少两个不同的酯取代基的纤维素酯。在一个实施方案中,所得纤维素酯上的至少一部分的酯基能够来源于上述酰化剂。这样制备的纤维素酯可以包括以下结构:



[0117] 其中 R_2 、 R_3 和 R_6 能够独立地是氢,只要 R_2 、 R_3 和 R_6 不同时全部为氢,或者经由酯连接基键合于纤维素的 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基或芳基。

[0118] 在一个实施方案中,当所使用的离子液体是羧基化离子液体时,所得纤维素酯上的一个或多个酯基能够来源于纤维素溶解于其中的离子液体。来源于羧基化离子液体的所得纤维素酯上的酯基的量能够是至少10%,至少25%,至少50%,或至少75%。

[0119] 另外,来源于羧基化离子液体的纤维素酯上的酯基能够是与来源于酰化剂的纤维素酯上的酯基不同的酯基。虽然不希望受理论束缚,但据认为,当将酰化剂引入到羧基化离子液体中时,能够发生阴离子交换,使得来源于酰化剂的羧酸根离子置换至少一部分的羧基化离子液体中的羧酸根阴离子,从而产生取代的离子液体。当来源于酰化剂的羧酸根离子是不同于离子液体的羧酸根阴离子的类型时,那么该取代的离子液体可以包括至少两种不同类型的羧酸根阴离子。因此,只要来自羧基化离子液体的羧酸根阴离子包括与酰化剂上存在的酰基不同的酰基,则至少两种不同的酰基可供用于纤维素的酯化。例如,如果将纤维素溶于1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐([BMIm] OAc或[BMIm] 乙酸盐)中并将丙酸酐(Pr_2O)酰化剂加入到羧基化离子液体中,则该羧基化离子液体可以成为取代的离子液体,包括[BMIm]乙酸盐和[BMIm]丙酸盐的混合物。因此,经由该方法形成纤维素酯的方法可以举例说明如下:



[0121] 如所例示的,让溶于[BMIm]乙酸盐的纤维素的溶液与丙酸酐接触可以导致包括乙酸酯取代基和丙酸酯取代基二者的纤维素酯的形成。因此,纤维素酯上的至少一部分酯基能够来源于离子液体,且至少一部分酯基能够来源于酰化剂。另外,由离子液体所给予的酯基的至少一种可以是酰基。在一个实施方案中,由离子液体所给予的所有酯基可以是酰基。

[0122] 因此,在一个实施方案中,由本发明的方法制备的纤维素酯可以是混合纤维素酯。在一个实施方案中,本发明的混合纤维素酯可以包括多个第一侧挂酰基和多个第二酰基,其中该第一侧挂酰基来源于离子液体,且第二侧挂酰基来源于酰化剂。在一个实施方案中,该混合纤维素酯可以包括摩尔比在约1:10至约10:1的范围内、在约2:8至约8:2的范围内、或在3:7至7:3的范围内的至少两种不同的酰基侧基。另外,该第一和第二侧挂酰基可以包括乙酰基、丙酰基、和/或丁酰基。

[0123] 在一个实施方案中,至少一个第一侧挂酰基可以由该离子液体给予,或至少一个第二侧挂酰基能够由该离子液体给予。这里使用的关于酯化的术语“给予”表示酰基的直接转移。比较而言,针对酯化的术语“来源于”能够表示酰基的直接转移或间接转移。在本发明

的一个实施方案中,至少50%的上述第一侧挂酰基可以由离子液体给予,或至少50%的第二侧挂酰基能够由离子液体给予。此外,至少10%,至少25%,至少50%,或至少75%的所得纤维素酯上的全部侧挂酰基能够由离子液体的酰基给予来获得。

[0124] 在一个实施方案中,上述混合纤维素酯能够通过这样的方法来形成:其中第一部分的第一侧挂酰基能够最初由酰化剂给予到羧基化离子液体,然后相同的酰基能够由羧基化离子液体给予到该纤维素(即经由离子液体,由该酰化剂间接转移到该纤维素上)。另外,第二部分的第一侧挂酰基能够由酰化剂直接给予到该纤维素。

[0125] 在本发明的另外的实施方案中,当在纤维素的酯化中使用2种或更多种酰化剂时,该2种或更多种酰化剂可以作为混合物添加,或者该添加可以分批进行。在混合添加时,可以同时将两种或更多种酰化剂加入到纤维素溶液中。在羧基化离子液体的情况下,其中酰基之一由离子液体给予,一种或多种酰化剂的添加构成了混合添加。在分批加入时,该酰化剂接连地添加。在分批添加方法的一个实施方案中,在添加下一种酰化剂之前,使至少约80摩尔%的第一酰化剂与纤维素反应。

[0126] 在本发明的一个方面,当让一种或多种酰化剂与纤维素溶液接触时,当总DS低于约2.95时,反应动力学、酰化剂的添加量和酰化剂的添加次序也能显著影响取代基分布或区域选择性。

[0127] 区域选择性最容易通过用碳13 NMR测定在纤维素酯中的C₆、C₃和C₂上的相对取代度(RDS)来测量(Macromolecules, 1991, 24, 3050-3059)。在一种酰基取代基的情况下,或者当第二酰基取代基以少量(DS≤0.2)存在时,RDS能够最容易地直接通过环碳的积分(integration)来确定。当两种或更多种酰基取代基以更相等的量存在时,除了测定环RDS以外,有时还需要用另外的取代基完全取代该纤维素酯,以便通过羰基碳的积分来独立地测定各取代基的RDS。在普通纤维素酯中,区域选择性一般没有被观察到,且C₆/C₃、C₆/C₂或C₃/C₂的RDS比率一般接近1。实质上,普通的纤维素酯是无规共聚物。

[0128] 在本发明中,我们发现当添加一种或多种酰化剂时,纤维素的C₆位置比C₂和C₃更快地酰化。必然地,C₆/C₃和C₆/C₂ RDS比率大于1,这是区域选择性取代的纤维素酯的特征。区域选择性水平取决于下列因素的至少一个:酰基取代基类型、接触温度、离子液体相互作用、酰基试剂的当量、添加次序等。典型地,酰基取代基中的碳原子的数目越大,纤维素的C₆位相比于C₂和C₃位更优先被酰化。另外,当在酯化区40中的接触温度降低时,纤维素的C₆位置相比于C₂或C₃位置能够优先被酰化。如上所述,离子液体的类型及其与纤维素在方法中的相互作用能够影响纤维素酯的区域选择性。例如,当利用羧基化离子液体时,产生了区域选择性取代的纤维素酯,其中RDS比率是C₆>C₂>C₃。当利用卤化物离子液体时,产生了区域选择性取代的纤维素酯,其中RDS比率为C₆>C₃>C₂。这是重要的,因为纤维素酯中的取代基的区域选择性布置导致了具有不同于普通纤维素酯的物理性能的区域选择性取代的纤维素酯。

[0129] 在本发明的一个实施方案中,不使用保护基来防止纤维素与酰化剂的反应。

[0130] 在本发明的一个实施方案中,C₆/C₃或C₆/C₂的环RDS比率是至少1.05。在另一个实施方案中,C₆/C₃或C₆/C₂的环RDS比率是至少1.1。本发明的另一个实施方案为,C₆/C₃或C₆/C₂的环RDS比率为至少1.3。

[0131] 在本发明的另一个实施方案中,C₆/C₃或C₆/C₂的环RDS比率乘以总DS的乘积[(C₆/C₃)*DS或(C₆/C₂)*DS]是至少2.9。在另一个实施方案中,C₆/C₃或C₆/C₂的环RDS比率乘

以总DS的乘积是至少3.0。在另一个实施方案中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的环RDS比率乘以总DS的乘积是至少3.2。

[0132] 在本发明的另一个实施方案中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的环RDS比率是至少1.05, 且 C_6/C_3 或 C_6/C_2 的环RDS比率乘以总DS的乘积为至少2.9。在另一个实施方案中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的环RDS比率为至少1.1, 且 C_6/C_3 或 C_6/C_2 的环RDS比率乘以总DS的乘积为至少3.0。在又一个实施方案中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的环RDS比率为至少1.3, 且 C_6/C_3 或 C_6/C_2 的环RDS比率乘以总DS的乘积为至少3.2。

[0133] 如上所述, 当两种或更多种酰基取代基以更相等的量存在时, 有时理想的是将羰基碳积分, 以便独立地测定各取代基的RDS。因此, 在本发明的一个实施方案中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的至少一个酰基取代基的羰基RDS比率是至少1.3。在另一个实施方案中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的至少一个酰基取代基的羰基RDS比率是至少1.5。在另一个实施方案中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的至少一个酰基取代基的羰基RDS比率是至少1.7。

[0134] 在本发明的另一个实施方案中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的至少一个酰基取代基的羰基RDS比率乘以酰基取代基的DS的乘积[$(C_6/C_3) * DS_{\text{酰基}}$ 或 $(C_6/C_2) * DS_{\text{酰基}}$]是至少2.3。在另一个实施方案中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的羰基RDS比率乘以酰基取代基的DS的乘积是至少2.5。在另一个实施方案中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的羰基RDS比率乘以酰基取代基的DS的乘积是至少2.7。在本发明的另一个实施方式中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的至少一个酰基取代基的羰基RDS比率是至少1.3, 且 C_6/C_3 或 C_6/C_2 的羰基RDS比率乘以酰基DS的乘积是至少2.3。在另一个实施方案中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的羰基RDS比率是至少1.5, 且 C_6/C_3 或 C_6/C_2 的羰基RDS乘以酰基DS的乘积是至少2.5。在又一个实施方案中, C_6/C_3 或 C_6/C_2 的羰基RDS比率是至少1.7, 且 C_6/C_3 或 C_6/C_2 的羰基RDS比率乘以酰基DS的乘积是至少2.7。

[0135] 令人惊讶地, 在本发明的一个实施方案中, 分批添加酰化剂获得的相对取代度(RDS)不同于混合添加酰化剂所获得的相对取代度。而且, 本发明的分批添加和混合添加均提供了与现有技术已知用于制备混合纤维素酯的其它方法不同的RDS, 后者一般提供了具有约1:1:1的 C_6 、 C_3 和 C_2 的RDS的纤维素酯。在一些情况下, 现有技术方法提供了RDS, 其中在 C_6 的RDS小于在 C_2 和 C_3 的RDS。

[0136] 仍然参考图1, 在上述酯化方法过程中的酯化区40中的温度能够在约0℃到约120℃的范围内, 在约20℃到约80℃的范围内, 或在25℃到50℃的范围内。另外, 纤维素在酯化区40中能够具有在约1分钟至约48小时范围内, 约30分钟至约24小时范围内, 或1至5小时范围内的停留时间。

[0137] 在上述酯化方法之后, 酯化的介质可以经由管线80从酯化区40排出。从酯化区40排出的酯化介质可以包括初始纤维素酯。管线80中的初始纤维素酯可以是区域选择性取代的纤维素酯。另外, 如上所述, 管线80中的初始纤维素酯可以是混合纤维素酯。

[0138] 该初始纤维素酯可以具有在约0.1至约3.5; 在约0.1至约3.08, 约0.1至约3.0, 约1.8至约2.9, 或2.0至2.6的范围内的取代度("DS")。在另一个实施方案中, 该初始纤维素酯可以具有至少2的DS。另外, 该初始纤维素酯可以具有低于3.0, 或低于2.9的DS。

[0139] 此外, 通过本发明的方法制备的纤维素酯的聚合度("DP")能够是至少10, 至少50, 至少100, 或至少250。在另一个实施方案中, 初始纤维素酯的DP可以在约5至约1,000的范围内, 或在10至250的范围内。

[0140] 以离子液体的重量为基准计,管线80中的酯化介质可以包括在约2至约80wt%的范围内,在约10至约60wt%的范围内,或在20至40的范围内的初始纤维素酯。除该初始纤维素酯之外,经由管线80从酯化区40排出的该酯化介质还可以包括其它组分,例如改变后的离子液体、残留酰化剂和/或一种或多种羧酸。在一个实施方案中,以初始离子液体的总量为基准计,管线80中的酯化介质可以包括在约0.01至约99.99 wt%范围内,在约10至约99 wt%范围内,或在90至 98 wt%范围内的改变后的离子液体与引入到溶解区20中的初始离子液体的比率。另外,管线80中的酯化介质能够包括低于约20 wt%,低于约10 wt%,或低于5 wt%的残留酰化剂。

[0141] 此外,管线80中的酯化介质可以包括在约0.01至约40 wt%范围内,在约0.05至约20 wt%范围内,或在0.1至 5 wt%范围内的羧酸的总浓度。在另一个实施方案中,管线80中的酯化介质能够包括低于40 wt%,低于20 wt%,或低于5 wt%的羧酸的总浓度。能够存在于管线80中的酯化介质中的羧酸包括,但不限于,甲酸,乙酸,丙酸,丁酸,异丁酸,戊酸,己酸,2-乙基己酸,壬酸,月桂酸,棕榈酸,硬脂酸,苯甲酸,取代的苯甲酸,邻苯二甲酸和/或间苯二甲酸。

[0142] 管线80中的酯化介质能够输送到纤维素酯回收/处理区50。如在以下参考图2所详细论述的,至少一部分的纤维素酯能够任选在回收/处理区50中进行至少一种无规化过程(randomization process),从而产生无规化的纤维素酯。另外,如在以下参考图2所详细论述的,能够使至少一部分纤维素酯从酯化介质中沉淀出来,它的至少一部分此后能够从所得母液中分离出来。

[0143] 仍然参考图1,在回收/处理区50中沉淀和回收的至少一部分纤维素酯能够作为最终的纤维素酯经由管线90排出。经由管线90排出回收/处理区50的最终纤维素酯能够具有在约1,200到约200,000的范围内,在约6,000 到约100,000的范围内,或在10,000到75,000的范围内的数均分子量("Mn")。另外,经由管线90从回收/处理区50排出的最终纤维素酯能够具有在约2,500到约420,000的范围内,在约10,000到约200,000的范围内,或在20,000到150,000范围内的重均分子量("Mw")。此外,经由管线90排出回收/处理区50的最终纤维素酯能够具有在约4,000到约850,000的范围内,在约12,000到约420,000的范围内,或在40,000到330,000的范围内的Z均分子量("Mz")。经由管线90排出回收/处理区50的最终纤维素酯能够具有在约1.3到约7的范围内,在约1.5 到约5的范围内,或在1.8到3的范围内的多分散性。另外,管线90中的最终纤维素酯能够具有如以上关于管线80中的初始纤维素酯所述的DP和DS。此外,如以下参考图2所详细描述,该纤维素酯可以是无规的或有规的(non-random)。而且,管线90中的最终纤维素酯可以包括如上所述的多个酯取代基。还有,管线90中的最终纤维素酯可以任选是如上所述的混合纤维素酯。

[0144] 在一个实施方案中,管线90中的纤维素酯可以是湿滤饼的形式。管线90中的湿滤饼能够包括低于99wt%,低于50wt%,或低于25wt%的总液体含量。此外,管线90中的湿滤饼可以包括低于1wt%,低于0.01wt%,或低于0.0001 wt%的总离子液体浓度。另外,管线90中的湿滤饼可以包括低于100wt%,低于50wt%,或低于25 wt%的总醇含量。任选,如以下参考图2所详细论述的,可以将最终纤维素酯干燥,从而产生干燥的最终纤维素酯产物。

[0145] 通过本发明的方法制备的纤维素酯能够用于各种应用。本领域技术人员将理解,具体的应用取决于纤维素酯的各种特性,例如酰基取代基的类型、DS、分子量和纤维素酯共

聚物的类型。

[0146] 在本发明的一个实施方案中,该纤维素酯可被用于热塑性应用,其中该纤维素酯用来制造膜或模制品。适用于热塑性应用的纤维素酯的实例包括乙酸纤维素,丙酸纤维素,丁酸纤维素,乙酸丙酸纤维素,乙酸丁酸纤维素,或它们的混合物。

[0147] 在本发明的又一个实施方案中,该纤维素酯能够用于涂层应用。涂层应用的实例包括,但不局限于,汽车,木材,塑料,或金属涂层方法。适用于涂层应用的纤维素酯的实例包括乙酸纤维素,丙酸纤维素,丁酸纤维素,乙酸丙酸纤维素,乙酸丁酸纤维素,或它们的混合物。

[0148] 在本发明的又一个实施方案中,该纤维素酯能够用于个人护理应用。在个人护理应用,纤维素酯可以溶解或悬浮在适当的溶剂中。该纤维素酯在施用于皮肤或毛发上时能因此起着结构化剂(structuring agent)、输送剂和/或成膜剂的作用。适用于个人护理应用的纤维素酯的例子包括乙酸纤维素,丙酸纤维素,丁酸纤维素,乙酸丙酸纤维素,乙酸丁酸纤维素,己酸纤维素,2-乙基己酸纤维素,月桂酸纤维素,棕榈酸纤维素,硬脂酸纤维素,或它们的混合物。

[0149] 在本发明的又一个实施方案中,该纤维素酯能够用于药物递送应用。在药物递送应用中,该纤维素酯能够起着成膜剂的作用,例如在片剂或颗粒的包衣中。该纤维素酯还可以用来形成溶解性差的药物的非晶混合物,从而改进药物的溶解度和生物利用率。该纤维素酯还可以用于控制药物递送,其中药物能够响应于外界刺激如pH的改变而从纤维素酯基质中释放出来。适用于药物递送应用的优选纤维素酯的实例包括乙酸纤维素,丙酸纤维素,丁酸纤维素,乙酸丙酸纤维素,乙酸丁酸纤维素,苯二甲酸乙酸纤维素或它们的混合物。

[0150] 在本发明的又一个实施方案中,本发明的纤维素酯能够应用于包括膜的溶剂浇铸的应用。这种应用的实例包括照相软片、液晶显示器的保护膜和补偿膜。适用于溶剂浇铸膜应用的纤维素酯的实例包括,但不限于,三乙酸纤维素,乙酸纤维素,丙酸纤维素和乙酸丙酸纤维素。

[0151] 在本发明的一个实施方案中,制备包括本发明的纤维素酯的膜,并用作液晶显示器(LCD)的保护和补偿膜。这些膜可以通过如在US申请2009/0096962中所述的溶剂浇铸或通过如在US申请2009/0050842中所述的熔体挤出来制备,该两篇申请以其不与这里的陈述冲突的程度全文引入本发明中。

[0152] 当用作保护膜时,该膜典型地被层压在取向的碘化聚乙烯醇(PVOH)偏振膜的任何一侧上,以保护PVOH层免遭划伤和水分的的作用,同时还提高结构刚度。当用作补偿膜(或板)时,它们可以与偏振器堆叠体层压,或者包括在偏振器和液晶层之间。这些补偿膜可以改进LCD的对比度,宽视角以及色移性能。该重要功能的原因是,对于用于LCD的典型的成组交叉的偏振器,沿着对角线具有明显的光泄漏(导致不良对比度),尤其当视角增加时。已知的是,不同组合的光学膜可用于校正或“补偿”该光泄漏。这些补偿膜必须具有一定的明确的延迟(或双折射率)值,这根据液晶单元类型或所使用的模式而变化,因为液晶单元本身也赋予了必需校正的一定程度的不希望有的光延迟。

[0153] 补偿膜通常根据双折射率来定量,而双折射率进而与折射指数n有关。对于纤维素酯,折射指数是约1.46-1.50。对于非取向的各向同性材料,折射指数是相同的,不管进入光波的偏振态如何。当该材料被取向,或相反是各向异性的时,该折射指数变成取决于材料方

向。对于本发明目的而言,具有三个重要的折射指数,表示为 n_x 、 n_y 和 n_z ,其分别对应于纵向(MD)、横向(TD)和厚度方向。当材料变成更为各向异性(例如通过拉伸)时,在任何两种折射指数之间的差别将增加。这种折射指数的差别被称为对于该折射指数的特定组合的材料的双折射率。因为具有可供选择的材料方向的许多组合,因此,相应地具有不同的双折射率值。两种最常用的双折射率参数是:平面双折射率,定义为 $\Delta_e = n_x - n_y$;以及厚度双折射率(Δ_{th}),定义为 $\Delta_{th} = n_z - (n_x + n_y) / 2$ 。该双折射率 Δ_e 是在MD与TD之间的相对平面内取向的量子度,并且是无量纲的(dimensionless)。相反, Δ_{th} 提供了相对于平均平面取向的厚度方向的取向的量子度。

[0154] 光延迟(R)与双折射率的关系是膜的厚度(d): $R_e = \Delta_e d = (n_x - n_y) d$; $R_{th} = \Delta_{th} d = [n_z - (n_x + n_y) / 2] d$ 。延迟是在两种正交的光波之间的相对相位移的直接量子度,并且典型地以纳米(nm)的单位报告。注意, R_{th} 定义随某些作者而改变,尤其对于符号(±)。

[0155] 补偿膜或板可以采取许多形式,取决于其中LCD显示设备操作的模式。例如,C-板补偿膜在x-y面是各向同性的,且该板能够是正的(+C)或负的(-C)。在+C板的情况下, $n_x = n_y < n_z$ 。在-C板的情况下, $n_x = n_y > n_z$ 。另一个实例是A-板补偿膜,其在y-z方向上是各向同性的,再次,该板可以是正的(+A)或负(-A)的。在+A板的情况下, $n_x > n_y = n_z$ 。在-A板的情况下, $n_x < n_y = n_z$ 。

[0156] 一般,脂族纤维素酯在60 μm 的厚度下提供了在约0到约-350 nm范围内的 R_{th} 值。影响所观察到的 R_{th} 的最重要的因素是取代基的类型以及羟基的取代度(DS_{OH})。在Shelby等人(US 2009/0050842)中,使用具有极低DS_{OH}的纤维素混合酯制备的膜具有从约0到约-50nm范围内的 R_{th} 值。通过显著增加纤维素混合酯的DS_{OH},Shelton等人(US 2009/0096962)证明了能够获得从约-100到约-350nm的较大的 R_{th} 绝对值。取决于DS_{OH},乙纤维素一般提供了从约-40到约-90nm的 R_{th} 值。

[0157] 本发明的一个方面涉及包括区域选择性取代的纤维素酯的补偿膜,其中该补偿膜具有从约-400到约+100nm的 R_{th} 。在本发明的另一个实施方案中,提供了补偿膜,其包括具有约1.5到约2.95的单一酰基取代基的总DS(第二酰基取代基的DS ≤ 0.2)的区域选择性取代的纤维素酯,且其中该补偿膜具有约-400到约+100nm的 R_{th} 值。

[0158] 在本发明的一个实施方案中,用于制备膜的区域选择性取代的纤维素酯选自乙纤维素,丙纤维素和丁纤维素,其中该区域选择性取代的纤维素酯具有约1.6到约2.9的总DS。在本发明的另一个实施方案中,该补偿膜具有从约-380到约-110 nm的 R_{th} 值,且包括具有约1.7到约2.5的总DS的区域选择性取代的丙纤维素。在本发明的又一个实施方案中,该补偿膜具有从约-380到约-110 nm的 R_{th} 值,且包括具有约1.7到约2.5的总DS和至少1.05的C₆/C₃或C₆/C₂的环RDS比率的区域选择性取代的丙纤维素。在另一个实施方案中,该补偿膜具有从约-60到约+100nm的 R_{th} 值,且包括具有约2.6到约2.9的总DS的区域选择性取代的丙纤维素。在本发明的又一个实施方案中,该补偿膜具有从约-60到约+100 nm的 R_{th} 值,且包括具有约2.6到约2.9的总DS和至少1.05的C₆/C₃或C₆/C₂的环RDS比率的区域选择性取代的丙纤维素。在另一个实施方案中,该补偿膜具有从约0到约+100nm的 R_{th} 值,且包括具有约2.75到约2.9的总DS的区域选择性取代的丙纤维素。在本发明的又一个实施方案中,该补偿膜具有从约0到约+100 nm的 R_{th} 值,且包括具有约2.75到约2.9的总DS和至少1.05的C₆/C₃或C₆/C₂的环RDS比率的区域选择性取代的丙纤维素。

[0159] 本发明的另一个方面涉及具有约-160到约+270nm的 R_{th} 范围的补偿膜,其包括具有约1.5到约3.0的2个或更多酰基取代基的总DS的区域选择性取代的纤维素酯。在本发明的一个实施方案中,该纤维素酯可以选自乙酸丙酸纤维素,乙酸丁酸纤维素,苯甲酸丙酸纤维素和苯甲酸丁酸纤维素;其中该区域选择性取代的纤维素酯具有约2.0到约3.0的总DS。在另一个实施方案中,该补偿膜具有从约-160到约0 nm的 R_{th} 值,且包括具有约2.0到约3.0的总DS、至少1.05的 C_6/C_3 或 C_6/C_2 的环RDS比率和至少约1.3的至少一个酰基取代基的 C_6/C_3 或 C_6/C_2 的羰基RDS比率的区域选择性取代的乙酸丙酸纤维素。在另一个实施方案中,该补偿膜具有从约+100到约+270的 R_{th} 值,且包括具有约2.0到约3.0的总DS、至少1.05的 C_6/C_3 或 C_6/C_2 的环RDS比率和至少约1.3的至少一个酰基取代基的 C_6/C_3 或 C_6/C_2 的羰基RDS比率的区域选择性取代的苯甲酸丙酸纤维素。在另一个实施方案中,该补偿膜具有从约+100到约+270的 R_{th} 值,且包括具有约2.0到约3.0的总DS、至少1.05的 C_6/C_3 或 C_6/C_2 的环RDS比率和至少约1.3的至少一个酰基取代基的 C_6/C_3 或 C_6/C_2 的羰基RDS比率的区域选择性取代的苯甲酸丙酸纤维素,且该苯甲酸取代基主要位于C2或C3。

[0160] 仍然参考图1,在纤维素酯回收/处理区50中产生的母液的至少一部分能够经由管线86排出,并输送到离子液体回收/处理区60。如以下参考图2所进一步详细论述的,该母液可以在离子液体回收/处理区60中进行各种处理。这种处理可以包括,但不限于,挥发物脱除和离子液体的重新形成。离子液体的重新形成可以包括,但不限于,(1)阴离子均化和(2)阴离子交换。因此,再循环离子液体可以在离子液体回收/处理区60中形成。

[0161] 在一个实施方案中,至少一部分再循环离子液体可以经由管线70从离子液体回收/处理区60排出。管线70中的再循环离子液体可以具有如以上关于图1的管线64中的离子液体所述的组成。以下参考图2详细论述再循环离子液体的产生和组成。如上所述,管线70中的至少一部分再循环离子液体可以返回到溶解区20。在一个实施方案中,至少约80 wt%,至少约90 wt%,或至少95 wt%的在离子液体回收/处理区60中产生的再循环离子液体能够输送到溶解区20。

[0162] 现在参考图2,示出了用于制备纤维素酯的更详细的图,包括用于改进酯化方法的总效力和/或效率的任选的步骤。在图2所示的实施方案中,纤维素能够经由管线162引入到任选的改性区110中。供应给任选的改性区110的纤维素可以与以上关于图1所述的管线62中的纤维素基本上相同。在任选的改性区110中,该纤维素可以使用至少一种改性剂进行改性。

[0163] 如上所述,水可用作该改性剂。因此,在本发明的一个实施方案中,水湿润的纤维素可以从任选的改性区110中排出,并加入到溶解区120中的一种或多种离子液体中。在一个实施方案中,该纤维素可以与水混合,然后作为浆料泵送到一种或多种离子液体中。或者,可以从纤维素中除去过量的水,此后,可以将纤维素以湿滤饼的形式加入到一种或多种离子液体中。在本实施方案中,以纤维素和缔合水的总重量为基准计,该纤维素湿滤饼可以含有约10至约95 wt%范围内,在约20至约80 wt%范围内,或在25至 75 wt%范围内的缔合水(associated water)。

[0164] 虽然不希望受理论制约,出乎意料地且不可预见地发现了水润湿的纤维素的添加提供了至少三个迄今未知的益处。第一,水能够增强纤维素在一种或多种离子液体中的分散,使得当在加热纤维素的同时开始除去水时,纤维素快速地溶于一种或多种离子液体中。

第二,水似乎减小了通常在室温下为固体的离子液体的熔点,因此允许离子液体在环境温度下加工。第三个益处是,与使用最初干燥的纤维素制备的纤维素酯相比,使用最初水润湿的纤维素制备的纤维素酯的分子量在上述酯化区40中的酯化过程中减低。

[0165] 该第三个益处是特别令人惊讶和有利的。在典型的纤维素酯加工条件下,纤维素的分子量在溶解过程中或在酯化过程中没有减低。即,纤维素酯产物的分子量与初始纤维素的分子量直接成比例。用于制备纤维素酯的典型的木质浆一般具有在约1,000到约3,000范围内的DP。然而,纤维素酯的所需DP范围可以是约10到约500。因此,在酯化过程中无分子量减低的情况下,在将纤维素溶解在离子液体中之前,或者在溶于离子液体之后但在酯化之前,必须对纤维素进行特殊处理。然而,当使用水作为至少一种任选的改性剂时,纤维素不需要预处理,因为分子量减低能够在酯化过程中发生。因此,在本发明的一个实施方案中,进行酯化的改性纤维素的DP能够是进行改性的初始纤维素的DP的大约10%的范围内,在约5%的范围内,在2%的范围内,或基本上与其相同。然而,根据本发明的实施方案制备的纤维素酯的DP能够低于进行酯化的改性纤维素的DP的约90%,低于约70%,或低于50%。

[0166] 仍然参考图2,管线166中的任选改性的纤维素能够被引入到溶解区120中。一旦在溶解区120中,任选改性的纤维素能够如以上对于图1中的溶解区20所述那样分散在一种或多种离子液体中。随后,能够除去所得纤维素/离子液体混合物中的至少一部分改性剂。在一个实施方案中,从纤维素/离子液体混合物中,全部改性剂的至少50 wt%能够被除去,全部改性剂的至少75 wt%能够被除去,全部改性剂的至少95 wt%能够被除去,或全部改性剂的至少99 wt%能够被除去。溶解区120中的一种或多种改性剂的去除可以通过液/液分离领域中已知的任何方式如蒸馏、闪蒸等来完成。除去的改性剂可以经由管线124从溶解区120中排出。

[0167] 在除去改性剂以后,如以上关于图1所述,溶解区120能够以与溶解区20基本上相同的方式产生纤维素溶液。此后,纤维素溶液能够经由管线176从溶解区120中排出。管线176中的纤维素溶液可以包括离子液体、纤维素和残余浓度的一种或多种任选的改性剂。以离子液体的重量为基准计,管线176中的纤维素溶液可以包括在约1至约40 wt%的范围内,在约5至约30 wt%的范围内,或在10至 20 wt%范围内的纤维素。此外,管线176中的纤维素溶液可以包括低于约50 wt%,低于约25 wt%,低于约15 wt%,低于约5 wt%,或低于1 wt%的累积量的残留改性剂。

[0168] 在图2的实施方案中,管线176中的至少一部分纤维素溶液可以被引入酯化区140中。如以上参照图1所述的,酯化区140能够以基本上与酯化区40相同的方式操作。例如,酰化剂可以经由管线178引入到酯化区140中。如在酯化区40中那样,酰化剂能够将酯化区140中的至少一部分纤维素酯化。另外,如上所述,至少一部分所得纤维素酯可以包括来源于离子液体和/或由离子液体给予的一种或多种酯取代基。

[0169] 在在酯化区140中酯化之后,酯化介质可以经由管线180排出。如上所述参考图1所述的,管线180中的酯化介质能够基本上与管线80中的酯化介质相同。因此,管线180中的酯化介质还可以包括初始纤维素酯和其它组分,例如改变后的离子液体、残留酰化剂、一种或多种羧酸和/或一种或多种催化剂。管线180中的酯化介质中的初始纤维素酯和其它组分的浓度可以基本上与以上参考图1所述的管线80中的酯化介质相同。

[0170] 仍然参考图2,如上所述,在酯化区140中制备的初始纤维素酯可以是有规的纤维

素酯。在一个实施方案中,管线180中的至少一部分初始纤维素能够任选被引入到无规化区151中进行无规化,从而产生无规的纤维素酯。初始纤维素的无规化可以包括经由管线181将至少一种无规化剂引入到无规化区151。另外,如在以下详细论述的,引入到无规化区151中的至少一部分无规化剂能够经由管线194引入。

[0171] 本发明中使用的无规化剂可以是能够经由水解或醇解降低纤维素酯的DS,和/或通过使纤维素酯上的至少一部分酰基从一个羟基上迁移到不同羟基上,从而改变初始单体分布的任何物质。适合的无规化剂的实例包括,但不限于水和/或醇。适合作为该无规化剂的醇包括,但不限于甲醇,乙醇,正丙醇,异-丙醇,正丁醇,异丁醇,叔丁醇,苯酚等。在一个实施方案中,甲醇可以用作经由管线181引入的无规化剂。

[0172] 以无规化区151中的所得无规化介质的总重量为基准计,引入到无规化区151中的无规化剂的量能够是在约0.5到约20wt%的范围内,或在3到10wt%的范围内。该无规化介质可以具有在无规化区151中适合于获得所需无规化水平的任何停留时间。在一个实施方案中,无规化介质在无规化区151中能够具有在约1分钟至约48小时范围内,约30分钟至24小时范围内,或在2至 12小时范围内的停留时间。另外,在无规化过程中无规化区151中的温度可以是适合于获得所需无规化水平的任何温度。在一个实施方案中,无规化过程中的无规化区151中的温度能够是在约20到约120℃的范围内,在约30到约100℃的范围内,或在50到80℃的范围内。

[0173] 本领域技术人员将理解,纤维素酯无规共聚物的DS和DP可以低于纤维素酯有规共聚物的DS和DP。因此,在本实施方案中,进入无规化区151的有规纤维素酯可以任选具有比无规化纤维素酯的目标DS和/或DP更大的DS和/或DP。

[0174] 在本发明的一个实施方案中,可能理想的是制备至少部分溶于丙酮中的纤维素酯。因此,酯化区140中制备的初始纤维素酯可以绕开任选的无规化区151,从而制备最终的有规纤维素酯。由本发明的方法制备的有规纤维素酯在它们具有约2.1到约2.4范围内、约2.28到约2.39范围内或2.32到2.37范围内的DS时能够至少部分溶于丙酮中。

[0175] 在任选的无规化之后,任选的无规化介质能够经由管线182从无规化区151中排出。该任选的无规化介质可以包括无规化纤维素酯和残留无规化剂。在一个实施方案中,以离子液体的重量为基准计,管线182中的任选无规化的介质能够包括约2至约80 wt%范围内,在约10至约60 wt%范围内,或在20至 40wt%范围内的量的无规化纤维素酯。另外,以所得无规化介质的总重量为基准计,该任选无规化的介质可以包括在约0.5至约20 wt%范围内,或在3至 10 wt%范围内的残留无规化剂。

[0176] 另外,管线182中的任选无规化的介质可以包括其它组分,例如以上参考管线180中的酯化介质和参考图1的管线80中的酯化介质所述的那些组分。这种组分包括,但不限于,改变后的离子液体,残留酰化剂,一种或多种羧酸,和/或一种或多种催化剂。

[0177] 在任选的无规化之后,管线182中的至少一部分的酯化且任选无规化的介质可以被引入沉淀区152中。沉淀区152可以使至少一部分纤维素酯从该酯化的且任选无规化的介质中沉淀下来。本领域已知适合于沉淀纤维素酯的任何方法能够在沉淀区152中使用。在一个实施方案中,沉淀剂可以被引入到沉淀区152中,从而使至少一部分的纤维素酯沉淀下来。在一个实施方案中,该沉淀剂可以是纤维素酯的非溶剂。可以用作沉淀剂的适合的非溶剂的实例包括,但不限于,C₁-C₈醇类,水,或它们的混合物。在一个实施方案中,引入到沉淀

区152中的沉淀剂可以包括甲醇。

[0178] 引入到沉淀区152中的沉淀剂的量可以是足以引起至少一部分纤维素酯沉淀的任何量。在一个实施方案中,以进入沉淀区152的介质的总体积为基准计,引入到沉淀区152中的沉淀剂的量可以是至少约20体积,至少10体积,或至少4体积。所得沉淀介质可以具有在沉淀区152中适合于获得所需沉淀水平的任何停留时间。在一个实施方案中,沉淀介质能够具有在约1分钟至约300分钟范围内,在约10分钟至约200分钟范围内,或在20至100分钟范围内的在沉淀区152中的停留时间。另外,在沉淀过程中沉淀区152中的温度可以是适合于获得所需沉淀水平的任何温度。在一个实施方案中,沉淀过程中的沉淀区152中的温度能够是在约0到约120℃的范围内,在约20到约100℃的范围内,或在25到50℃的范围内。以沉淀区152中的纤维素酯的总量为基准计,沉淀区152中沉淀的纤维素酯的量可以是至少50 wt%,至少75 wt%,或至少95 wt%。

[0179] 在沉淀区152中沉淀之后,包括最终纤维素酯的纤维素酯浆料能够经由管线184排出。管线184中的纤维素酯浆料能够具有低于约50 wt%,低于约25 wt%,或低于1 wt%的固体含量。

[0180] 管线184中的至少一部分纤维素酯浆料能够引入到分离区153中。在分离区153中,纤维素酯浆料的至少一部分液体内容物可以与固体部分分离。本领域已知用于从浆料中分离至少一部分液体的任何固液分离技术能够在分离区153中使用。适用于本发明的适合的固液分离技术包括,但不限于离心、过滤等。在一个实施方案中,至少50 wt%,至少70 wt%,或至少90 wt%的纤维素酯浆料的液体部分可以在分离区153中被除去。

[0181] 此外,分离区153可以具有适合于固液分离的任何温度或压力。在一个实施方案中,分离过程中的分离区153中的温度能够是在约0到约120℃的范围内,在约20到约100℃的范围内,或在25到50℃的范围内。

[0182] 在分离区153中分离之后,纤维素酯湿滤饼可以经由管线187从分离区153中排出。管线187中的纤维素酯湿滤饼能够具有至少1 wt%,至少50 wt%,或至少75 wt%的总固体含量。另外,管线187中的纤维素酯湿滤饼可以包括至少70 wt%,至少80 wt%,或至少90 wt%的纤维素酯。另外,如在以下更详细论述的,至少一部分来自分离区153的分离液体能够经由管线186排出。

[0183] 一旦从分离区153中除去,纤维素酯湿滤饼中的至少一部分固体能够在洗涤区154中洗涤。本领域已知适合于洗涤湿滤饼的任何方法能够在洗涤区154中使用。适用于本发明的洗涤技术的实例包括,但不限于多阶段逆流洗涤。在一个实施方案中,作为纤维素酯的非溶剂的洗涤液能够经由管线188引入到洗涤区154中,以洗涤至少一部分的纤维素酯固体。这种洗涤液包括,但不限于C₁-C₈醇,水,或它们的混合物。在一个实施方案中,洗涤液可以包括甲醇。另外,如在以下所更详细描述,至少一部分洗涤液能够经由管线194引入到洗涤区154中。

[0184] 在一个实施方案中,洗涤区153中的纤维素酯固体的洗涤能够以使得至少一部分的任何不希望有的副产物和/或发色体从纤维素酯固体和/或离子液体中除去的这种方式进行。在一个实施方案中,以洗涤流体的总重量为基准计,该非溶剂洗涤液可以含有在约0.001至约50 wt%范围内,或在0.01至 5 wt%范围内的漂白剂。适用于本发明的漂白剂的实例包括,但不限于,亚氯酸盐,如亚氯酸钠(NaClO₂);次卤酸盐(hypohalite),例如NaOCl、

NaOBr等;过氧化物,如过氧化氢等;过酸,如过乙酸等;金属,如 Fe, Mn, Cu, Cr等;亚硫酸钠类,如亚硫酸钠(Na_2SO_3),焦亚硫酸钠(metabisulfite) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$),亚硫酸氢钠(NaHSO_3)等;过硼酸盐,如过硼酸钠($\text{NaBO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中 $n = 1$ 或 4);二氧化氯(ClO_2);氧;和臭氧。在一个实施方案中,用于本发明的漂白剂可以包括过氧化氢,NaOCl,亚氯酸钠和/或亚硫酸钠。在洗涤区153中洗涤可以足以除去副产物和/或发色体总量的至少50%,至少70%,或至少90%。

[0185] 在洗涤区154中洗涤之后,洗涤的纤维素酯产物可以经由管线189排出。管线189中的洗涤的纤维素酯产物可以为湿滤饼的形式,并且可以包括至少1wt%,至少50wt%,或至少75 wt%的固体。另外,管线189中的洗涤过的纤维素酯产物可以包括至少1 wt%,至少50 wt%,或至少75wt%的纤维素酯。

[0186] 该洗涤过的纤维素酯产物可以任选在干燥区155中干燥。干燥区155可以使用本领域已知用于除去洗涤过的纤维素酯产物的至少一部分液体内容物的任何干燥方法。适用于干燥区155中的干燥设备的实例包括,但不限于旋转式干燥机,螺旋型干燥机,桨式干燥机,和/或夹套式干燥机。在一个实施方案中,干燥区155中的干燥可以足够产生包括低于5wt%,低于3wt%,或低于1 wt%液体的干燥纤维素酯产物。

[0187] 在干燥区155中干燥之后,最终的纤维素酯产物可以经由管线190排出。如以上参考图1所述的,管线190中的最终的纤维素酯产物可以基本上与管线90中的最终的纤维素酯产物相同。

[0188] 仍然参考图2,如上所述,分离区153中产生的至少一部分的分离的液体能够经由管线186作为再循环料流排出。管线186中的再循环料流可以包括改变后的离子液体,一种或多种羧酸,残留改性剂,残留催化剂,残留酰化剂,残留无规化剂,和/或残留沉淀剂。这里所使用的术语“改变后的离子液体”是指预先通过纤维素酯化步骤的离子液体,其中至少一部分的离子液体起着酰基给体和/或受体的作用。这里使用的术语“改性离子液体”是指预先在上游工艺步骤中预先已经与其它化合物接触的离子液体。因此,改变后的离子液体是改性离子液体的子集,其中该上游工艺步骤是纤维素酯化。

[0189] 在一个实施方案中,管线186中的再循环料流可以包括改变后的离子液体,一种或多种羧酸,一种或多种醇,和/或水。在一个实施方案中,以管线186中的再循环料流的总重量为基准计,管线186中的再循环料流可以包括在约10至约99.99 wt%范围内,在约50至约99 wt%范围内,或在90至 98 wt%范围内的改变后的离子液体。在一个实施方案中,该改变后离子液体可以包括具有至少两种不同的阴离子的离子液体:初级阴离子和次级阴离子。改变后离子液体中的至少一部分初级阴离子如上所述来源于经由管线164引入到溶解区120中的初始离子液体。另外,改变后离子液体中的至少一部分次级阴离子如上所述来源于引入到酯化区140中的酰化剂。在一个实施方案中,该改变后离子液体可以包括比率在约100:1至约1:100范围内,在约1:10至约10:1范围内,或在1:2至约2:1范围内的初级阴离子和次级阴离子。另外,该改变后离子液体可以包括许多的阳离子,如以上参考图1的管线68中的初始离子液体所述的那些阳离子。

[0190] 以管线186中的再循环料流中的离子液体的总重量为基准计,管线186中的再循环料流可以包括总量在约5至约60 wt%范围内,在约10至约40 wt%范围内,或在15至 30 wt%范围内的羧酸。管线186中的再循环料流中的适合的羧酸的实例包括,但不限于,乙酸,丙酸,丁酸,异丁酸,戊酸,己酸,2-乙基己酸,壬酸,月桂酸,棕榈酸,硬脂酸,苯甲酸,取代的苯

甲酸,邻苯二甲酸和间苯二甲酸。在一个实施方案中,至少50 wt%,至少70 wt%,或至少90 wt%的管线186中的再循环料流中的羧酸是乙酸、丙酸和/或丁酸。

[0191] 此外,以再循环料流的总体积为基准计,管线186中的再循环料流可以包括总浓度为至少20体积,至少10体积,或至少4体积的醇。管线186中的再循环料流中的适合的醇的实例可以包括包括,但不限于,C₁-C₈直链或支链醇。在一个实施方案中,管线186中的分离的离子液体中的至少50 wt%,至少70 wt%,或至少90 wt%的醇包括甲醇。而且,以再循环料流的总体积为基准计,管线186中的再循环料流可以包括其量为至少20体积,至少10体积,或至少4体积的水。

[0192] 如图2所示,管线186中的至少一部分再循环料流能够引入到离子液体回收/处理区160中。离子液体回收/处理区160可以从管线186中分离和/或重新形成至少一部分再循环料流。在一个实施方案中,至少一部分再循环料流可以进行至少一种闪蒸和/或蒸馏方法,以除去再循环料流中的至少一部分的挥发性组分。至少40 wt%,至少75 wt%,或至少95 wt%的再循环料流中的挥发性组分可以经由闪蒸来除去。从再循环料流中除去的挥发性组分可以包括一种或多种醇类。在一个实施方案中,挥发性组分可以包括甲醇。在蒸发以后,所得挥发物贫化(volatiles-depleted)的再循环料流可以包括总量在约0.1至约60 wt%范围内,在约5至约55 wt%范围内,或在15至 50 wt%范围内的醇。

[0193] 在一个实施方案中,至少一部分羧酸可以从再循环料流中除去。这能够通过首先将至少一部分羧酸转化为羧酸酯来完成。在该实施方案中,至少一部分再循环料流可以投入到加压反应器中,在那里,再循环料流可以在足以通过使羧酸与存在于再循环料流中的醇反应而将至少一部分羧酸转化为甲酯的温度、压力和时间下处理。在该酯化过程中,加压反应器可以具有在100到180℃范围内,或在130到160℃范围内的温度。另外,酯化过程中加压反应器内的压力可以是在约10 到约1,000磅/平方英寸(psig)测量范围内,或在100到300 psig范围内。该再循环料流可以具有在约10到约1,000分钟,或在120到600分钟范围内的在加压反应器内的停留时间。在上述酯化之前,醇和羧酸能够以约1:1至约30:1,约3:1至约20:1,或5:1至 10:1醇与羧酸的摩尔比存在于再循环料流中。在一个实施方案中,至少5mol%,至少20mol%,或至少50mol%的羧酸类能够在上述酯化过程中被酯化。

[0194] 如上所述,至少一部分羧酸可以是乙酸、丙酸和/或丁酸。另外,如上所述,存在于该再循环料流中的醇可以是甲醇。相应地,上述酯化方法可以用于产生乙酸甲酯,丙酸甲酯,和/或丁酸甲酯。在酯化之后,所得羧酸酯的至少10wt%,至少50wt%,或至少95 wt%能够通过本领域已知的任何方法从再循环料流中脱除。如图2所示,通过上述酯化制备的至少一部分羧酸酯可以经由管线196输送到酯化区140中。如上所述,引入到酯化区140中的羧酸酯能够用作不混溶的助溶剂。在另一个实施方案中,至少一部分羧酸酯可以通过C0插入而转化为酸酐。

[0195] 在本发明的另一个实施方案中,存在于再循环料流中的至少一部分的改变后离子液体能够进行重新形成(reformation)。改变后离子液体的重新形成任选可以与再循环料流中的羧酸类的酯化同时进行。或者,改变后离子液体的重新形成可以在再循环料流中的羧酸类的酯化之后进行。该改变后离子液体的重新形成可以包括至少一个阴离子交换过程。

[0196] 在一个实施方案中,改变后离子液体的重新形成可以包括经由阴离子交换的阴离

子均化,使得基本上所有的改变后离子液体的阴离子转化为相同类型的阴离子。在该实施方案中,至少一部分改变后离子液体能够与至少一种甲酸烷基酯接触。适用于本发明的甲酸烷基酯包括,但不限于,甲酸甲酯,甲酸乙酯,甲酸丙酯,甲酸异丙酯,甲酸丁酯,甲酸异丁酯,甲酸叔丁酯,甲酸己酯,甲酸辛酯等。在一个实施方案中,甲酸烷基酯可以包括甲酸甲酯。另外,改变后离子液体的重新形成可以在一种或多种醇的存在下进行。可用于本发明的该实施方案的醇包括,但不限于,烷基醇或芳基醇,如甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇,异丁醇,叔丁醇,苯酚等。在一个实施方案中,在重新形成过程中存在的醇可以包括甲醇。

[0197] 改变后离子液体的重新形成过程中的温度可以是在约100°C到约200°C的范围内,或在130°C到约170°C的范围内。另外,在改变后离子液体的重新形成过程中的压力可以是至少700 kPa,或至少1,025 kPa。此外,改变后离子液体的重新形成的反应时间可以是在约10分钟至约24小时范围内,或在3至 18小时的范围内。

[0198] 如上所述,改变后离子液体的重新形成可以包括阴离子均化。在一个实施方案中,所得重新形成的离子液体可以具有至少90%,至少95%,或至少99 %的均一阴离子含量。另外,该重新形成的离子液体可以包括烷基胺甲酸盐。在一个实施方案中,该烷基胺甲酸盐的胺可以是咪唑鎓。适合用作重新形成的离子液体的烷基胺甲酸盐的实例包括,但不限于,1-甲基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐,1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐,1-丙基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐,1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐,1-己基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐,和/或1-辛基-3-甲基咪唑鎓甲酸盐。

[0199] 在重新形成之后,至少一部分重新形成的离子液体的挥发性组分可以任选通过本领域已知用于除去挥发性组分的任何方法来除去。从重新形成的离子液体除去的挥发性组分可以包括例如羧酸酯类,例如经由上述羧酸酯化方法所形成的那些羧酸酯。其后,至少一部分的重新形成的离子液体可以进行至少一种阴离子交换过程,以便置换至少一部分的该重新形成的离子液体的阴离子,从而形成羧基化离子液体。在一个实施方案中,该重新形成的离子液体可以与至少一种羧酸根阴离子给体接触,从而至少部分地进行阴离子交换。适用于本实施方案的羧酸根阴离子给体的实例包括,但不限于一种或多种羧酸,酸酐,和/或羧酸烷基酯。另外,该羧酸根阴离子给体可以包括一种或多种C₂-C₂₀直链-或支链烷基或芳基羧酸、酸酐或甲酯。此外,该羧酸根阴离子给体可以是一种或多种C₂-C₁₂直链烷基羧酸、酸酐或甲酯。而且,该羧酸根阴离子给体可以是一种或多种C₂-C₄直链烷基羧酸、酸酐或甲酯。所得羧基化离子液体可以基本上与以上关于图1的管线64中的羧基化离子液体所述的羧基化离子液体相同。

[0200] 当将重新形成的离子液体与一种或多种羧酸根阴离子给体接触时,该接触可以在进一步包括醇或水的接触混合物中进行。在一个实施方案中,醇或水能够以0.01至 20摩尔当量/烷基胺甲酸盐的范围,或1至 10摩尔当量/烷基胺甲酸盐的范围存在于接触混合物中。在一个实施方案中,甲醇能够以1至 10摩尔当量/烷基胺甲酸盐的范围存在于该接触混合物中。

[0201] 仍然参考图2,在一个实施方案中,在离子液体回收/处理区160中产生的至少一部分羧基化离子液体能够是在进一步包括包括至少一种醇、至少一种残留羧酸和/或水的处理的离子液体混合物中。该一种或多种醇和/或残留羧酸可以基本上与以上关于管线186中的再循环料流所述相同。处理的离子液体混合物可以进行至少一种液液分离过程,从而除

去至少一部分的该一种或多种醇。这种分离过程可以包括本领域已知的任何任何液液分离过程,例如闪蒸和/或蒸馏。另外,处理的离子液体混合物可以进行至少一种液液分离过程,从而除去至少一部分的水。这种分离过程可以包括本领域已知的任何液液分离过程,例如闪蒸和/或蒸馏。

[0202] 在一个实施方案中,至少50wt%,至少70wt%,或至少85 wt%的醇和/或水能够从处理的离子液体混合物中除去,从而产生再循环羧基化离子液体。从处理的离子液体混合物中分离出的至少一部分醇可以任选经由管线194从离子液体回收/处理区160中除去。管线194中的该一种或多种醇此后可以任选输送到图2所示的各个其它位置。在一个实施方案中,从处理的离子液体混合物中除去的至少50wt%,至少70wt%,或至少90 wt%的醇能够输送到图2所示的方法中的各个其它位点。在一个任选的实施方案中,管线194中的至少一部分醇可以输送到无规化区151中,以用作无规化剂。在另一个任选的实施方案中,管线194中的至少一部分醇可以输送到沉淀区152中,以用作沉淀剂。在又一个任选的实施方案中,管线194中的至少一部分醇可以输送到洗涤区154中,以用作洗涤液。

[0203] 在一个实施方案中,从处理的离子液体混合物中分离出的至少一部分水可以任选经由管线192从离子液体回收/处理区160中除去。任选地,从离子液体回收/处理区160中除去的至少一部分水能够输送到改性区110中,以便用作改性剂。至少约5wt%,至少约20wt%,或至少50 wt%的从处理的离子液体混合物中分离出的水能够任选输送到改性区110中。另外,管线192中的至少一部分水可以任选输送到废水处理方法中。

[0204] 在除去醇和/或水之后,以再循环的羧基化离子液体的总重量为基准计,上述再循环羧基化离子液体可以包括在约0.01至约25 wt%范围内,在约0.05至约15 wt%范围内,或在0.1至 5 wt%范围内的残留羧酸。另外,再循环的羧基化离子液体可以包括低于200 ppmw,低于100 ppmw,低于50 ppmw,或低于10 ppmw的量的硫。此外,再循环的羧基化离子液体可以包括低于200 ppmw,低于100 ppmw,低于50 ppmw,或低于10 ppmw的卤化物。而且,羧基化离子液体可以包括低于200 ppmw,低于100 ppmw,低于50 ppmw,或低于10 ppmw的量的过渡金属。

[0205] 在一个实施方案中,在离子液体回收/处理区160中产生的至少一部分的再循环羧基化离子液体可以任选输送到溶解区120中。至少50 wt%,至少约70 wt%,或至少90 wt%的在离子液体回收/处理区160中产生的再循环羧基化离子液体能够输送到溶解区120中。

[0206] 在溶解区120中,再循环的羧基化离子液体可以单独或与经由管线164进入溶解区120的羧基化离子液体结合使用,从而形成上述溶解纤维素的离子液体。在一个实施方案中,再循环羧基化离子液体可以构成约10至约99.99 wt%范围内,约50至约99 wt%范围内,或约90至 约98 wt%范围内的溶解区120中的溶解纤维素的离子液体。

[0207] 关于离子液体、它们在制备纤维素酯和纤维素衍生物中的用途,助溶剂与离子液体在制备纤维素酯和纤维素衍生物的方法中的用途以及纤维素酯的处理的进一步信息公开在下列申请中:2008年2月13日提交并具有序号12/030387的标题为“Cellulose Esters and Their Production In Carboxylated Ionic Liquids(纤维素酯及其在羧基化离子液体中的制备)”的美国专利申请;2008年8月11日提交并具有序号12/189415的标题为“Cellulose Esters and Their Production in Halogenated Ionic Liquids(纤维素酯及其在卤化离子液体中的制备)”的美国申请及2009年9月12日提交的、标题为

“Regioselectively Substituted Cellulose Esters Produced In A Halogenated Ionic Liquid Process and Products Produced Therefrom(在卤化离子液体方法中制备的区域选择性取代的纤维素酯和由此制备的产物)”的其部分延续案申请;2008年2月13日提交的具有序号12/030,425的美国申请“Production of Ionic Liquids(离子液体的制备)” ;2008年2月13日提交的具有序号12/030,424的标题为“Reformation of Ionic Liquids(离子液体的重新形成)” 的美国专利申请;2008年8月11日提交、具有序号12/189,421的标题为“Treatment of Cellulose Esters(纤维素酯的处理)”的美国专利申请;2008年8月11日提交的、具有序号12/189,753的标题为“Production of Cellulose Esters In the Presence of A Cosolvent(在助溶剂的存在下制备纤维素酯的方法)”的美国专利申请;2009年9月12日提交的标题为“Cellulose Solutions Comprising Tetraalkylammonium Alkylphosphates and Products Produced Therefrom(包括烷基磷酸四烷基铵的纤维素溶液及由此制备的产品)”的美国申请;2009年9月12日提交的标题为“Regioselectively Substituted Cellulose Esters Produced In A Tetraalkylammonium Alkylphosphate Ionic Liquid Process and Products Produced Therefrom(在烷基磷酸四烷基铵离子液体方法中制备的区域选择性取代的纤维素酯及由此制备的产品)”的美国申请;2008年8月13日提交、具有序号61/088,423的标题为“Regioselectively Substituted Cellulose Esters and Their Production in Ionic Liquids(区域选择性取代的纤维素酯及其在离子液体中的制备)” 的美国临时申请;以及2009年4月15日提交、具有序号61/169,560的标题为“Tetraalkylammonium Alkylphosphates(烷基磷酸四烷基铵)”的美国临时申请;所有这些申请以其不与本文的陈述相冲突的程度引入供参考。

[0208] 本发明能够进一步通过本发明的以下实施方案的实施例来说明,但可以理解的是,这些实施例仅仅为了举例说明的目的而包括并且不希望限制本发明的范围,除非另有具体指明。

实施例

[0209] 实施例中使用的材料

[0210] 用于以下实施例的工业级的离子液体由BASF制造,并且通过Fluka获得。这些离子液体可来样使用,也可如实施例中所述那样纯化之后使用。实验用烷基咪唑鎓羧酸盐也如实施例所述那样制备。纤维素从Aldrich获得。Aldrich纤维素的聚合度(DP约335)通过毛细管测粘法使用乙二胺铜(Cuen)作为溶剂来测定。在离子液体中溶解之前,该纤维素典型地在50℃和5mm Hg下干燥14-18小时,除了在溶解之前纤维素用水改性的情况下以外。

[0211] 本发明的纤维素酯中的C₆、C₃和C₂ 的相对取代度(RDS)通过碳13 NMR 按照在“Cellulose Derivatives”, ACS Symposium Series 688, 1998, T.J. Heinze和W.G. Glasser, Editors中所述的一般方法来测定,该文献以不与本文的陈述相冲突的程度在此处引入供参考。简要地说,碳13 NMR数据使用在100 MHz下操作的JEOL核磁共振波谱仪或在125 MHz下操作的Bruker核磁共振波谱仪来获得。样品浓度是100 mg/mL的DMSO-d₆。添加5mg 的Cr(OAcAc)₃/100 mg的样品作为弛豫剂。谱使用1秒的脉冲延迟在80℃下采集。正常地,在每一实验中采集15,000次扫描。羟基到酯的转化导致携带羟基的碳的低磁场位移

(downfield shift) 和 γ 碳到羰基官能团的高磁场位移(upfield shift)。因此, C_2 和 C_6 环碳的RDS通过取代的和未被取代的 C_1 和 C_6 碳的直接积分来测定。 C_3 的RDS通过从总DS减去 C_6 和 C_2 RDS的总和来测定。羰基RDS通过使用在Macromolecules, 1991, 24, 3050-3059中所述的一般分配的羰基碳的积分来测定, 该文献以其不与本文的陈述相冲突的程度引入到此处供参考。在含有许多酰基的纤维素混合酯的情况下, 该纤维素酯首先被转化为完全取代的纤维素混合对-硝基苯甲酸酯。对-硝基苯甲酸酯的位置指示纤维素混合酯中的羟基的位置。

[0212] 颜色测量按照ASTM D1925的一般规程来进行。颜色测量用样品通过将1.7 g的纤维素酯溶解在41.1 g的n()-甲基吡咯烷酮(NMP)中来制备。使用以透射模式操作的具有20 mm 光程样品池(pathlength cell)的HunterLab ColorQuest XE色度计进行测量。该色度计与运行EasyMatch QC Software(HunterLab)的标准计算机互联。获得NMP(无纤维素酯)和纤维素酯/NMP溶液的值(L^* ; 白到黑, a^* ; +红到-绿, b^* ; +黄到-蓝)。然后计算在溶剂和样品溶液之间的色差(E^*) ($E^* = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2]^{0.5}$, 其中 Δ 是样品溶液的值减去溶剂的值)。 E^* 的值越接近零, 颜色越好。

[0213] 粘度测量使用与运行TA Instruments Advantage软件的计算机互联的AR2000流变仪(TA Instruments LTD)来进行。将流变仪的25 mm铝平台(stage)封入到用氮气吹洗的塑料罩中, 以确保样品在测量过程中不吸收水分。该离子液体-纤维素溶液通过实施例公开的一般方法来制备。

[0214] 膜的溶剂浇铸根据以下一般工序来进行: 将纤维素酯固体和10 wt%增塑剂添加到 CH_2Cl_2 /甲醇(或乙醇)的90/10 wt%溶剂混合物中, 得到以纤维素酯+增塑剂为基准计的5-30 wt%的最终浓度。将混合物密封, 放置在辊上, 混合24小时, 以形成均一的溶液。在混合之后, 使用刮刀将该溶液浇铸到玻璃板上, 获得具有所需厚度的膜。浇铸在具有控制于50%的相对湿度的通风橱中进行。在浇铸之后, 将膜和玻璃在盖盘(cover pan)下干燥1小时(以使溶剂蒸发的速率最小化)。在该初始干燥之后, 从玻璃上剥下膜, 在强制通风烘箱(forced air oven)中在100℃下退火10分钟。在100℃下退火之后, 将膜在更高温度(120℃)下退火另外10分钟。

[0215] 使用具有370-1000 nm的光谱范围的J.A. Woollam M-2000V 光谱椭偏仪进行膜光延迟测量。使用J.A. Woollam Co., Inc.的RetMeas(延迟测量)程序来获得光学膜平面内(R_e)和平面外(R_{th})延迟。值在60 μ m的膜厚度下被报告为589或633 nm。

[0216] 实施例1-纤维素酯的制备(对比)。

[0217] 在配备两个提供了五个端口(port)的双颈适配器的3颈100 mL圆底烧瓶上安装机械搅拌装置、iC10金刚石尖端的IR探针(Mettler-Toledo AutoChem, Inc., Columbia, MD, USA)和 N_2 /真空入口。向该烧瓶内添加61 g的氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓。在添加[BMI m]C1之前, 将该离子液体在90℃下熔融, 然后在干燥器中储存; 在储存期间, [BMI m]C1保持为液体。在快速搅拌的同时, 按小份开始添加3.21 g的预先干燥的微晶纤维素(DP约335)(3分钟添加)。在施加真空之前, 将该浆料搅拌5分钟。在大约3小时25分钟之后, 除几个小块和1个大块粘到探针上之外, 大部分纤维素已经溶解。在5.5小时后, 将油浴温度增加到105℃, 以加速剩余纤维素的溶解。将该溶液在105℃下保持1.5小时(47分钟加热), 然后使该溶液冷却到室温(从纤维素开始添加起6小时25分钟), 并在环境温度下放置过夜。

[0218] 在静置过夜后,纤维素/[BmIm]Cl溶液是透明的,IR谱指示,所有纤维素被溶解。将该溶液加热至80℃,然后滴加10.11 g (5当量) Ac₂O (26分钟添加)。在整个反应期间通过取6-10g等份的反应混合物并在100mL MeOH中沉淀,对反应进行取样。来自各等份样品的固体用100mL份的MeOH洗涤2×,然后用100mL的含有8%的35 wt% H₂O₂的MeOH洗涤2×,然后在60℃、5mmHg下干燥。第一样品是白色的,第二样品是褐色的,而第三样品是棕色的。在反应过程中,溶液逐渐地变得更深。在开始添加Ac₂O之后约2小时45分钟,反应混合物的粘度突然升高,然后反应混合物完全胶化。将油浴下降,并使接触溶液冷却至室温。

[0219] 图3是实施例1的吸收率与时间的关系曲线,其显示了纤维素(1046 cm⁻¹)的溶解和残余水(1635 cm⁻¹)在溶解过程中从混合物中的去除。纤维素趋势线中的波峰(spike)归因于粘附于探针上的大的纤维素凝胶颗粒,该颗粒通过搅拌作用来去除。发生结块是因为在获得分散之前纤维素颗粒的表面部分溶解,导致结块和大的凝胶颗粒。接近6小时的趋势线中的下跌(dip)是由80℃到105℃的温度升高所引起的。该图说明,当将纤维素加入到预热至80℃的离子液体中时,需要大约6小时来完全溶解纤维素。

[0220] 图4是实施例1的吸收率与时间的关系曲线,其说明了在实验过程中的纤维素(1756,1741,1233 cm⁻¹)的乙酰化、Ac₂O(1822 cm⁻¹)的消耗和乙酸(1706 cm⁻¹)的共同产生。图4中所示的DS值通过核磁共振谱法来测定,对应于在接触期间除去的样品。如图所示,在第一小时期间发生了大约75%的乙酰化,此后,反应速率减慢。在Ac₂O添加开始后大约2小时45分钟(DS= 2.45),溶液粘度突然提高,随后接触混合物胶化。在此时,没有发生进一步反应,剩余接触溶液如上所述加工。应该指出的是,在胶化时仍然有大量过剩的Ac₂O。此外,在接触期间,溶液逐渐变得颜色更深,最终产物颜色是暗褐色(dark brown)的。溶于NMP中的最终样品的颜色测量获得了82.74的L*值,2.23的a*值,56.94的b*值和59.55的E*值。除测定各样品的DS之外,各样品的分子量通过GPC来测定(以下表1)。通常,Mw是大约55,000,而多分散性是3-4。以起始纤维素的DP为基础,该分析指示,纤维素聚合物的分子量在接触期间保持基本上原样。

[0221] 实施例2-纤维素用水的改性。

[0222] 在配备两个提供了5个端口的双颈适配器的三颈100 mL圆底烧瓶中安装机械搅拌装置、iC10金刚石尖端的IR探针和N₂/真空入口。向该烧瓶内添加64.3 g的氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓。在添加[BmIm]Cl之前,将该IL在90℃下熔融,然后在干燥器中储存;在储存期间,[BmIm]Cl保持为液体。在环境温度下向该离子液体中添加3.4 g (5 wt%)的微晶纤维素(DP大约335),同时快速搅拌,以便分散该纤维素。在添加该纤维素之后大约12分钟,将预热80℃油浴提升至烧瓶。在80℃油浴中大约17分钟之后,从目测来看,所有纤维素似乎被溶解。在80℃油浴中大约22分钟后,开始施加真空。为了确保完全除去水,在施加真空之后50分钟,将油浴设置值增加到105℃,并将该溶液搅拌2小时25分钟,然后将油浴冷却至室温。

[0223] 将透明的琥珀色纤维素溶液调节到80℃,之后滴加6.42 g的Ac₂O (3当量) (5分钟添加)。在整个反应期间通过取6-10g等份的接触混合物并在100mL的MeOH中沉淀,对反应混合物进行取样。来自每一等份样品的固体用100 mL的MeOH洗涤1×,然后用含有8 wt% 35% H₂O₂的MeOH洗涤2×。然后将样品在60℃、5mm Hg下干燥过夜。在接触期间,溶液的颜色变得更深,最终变成暗褐色。在开始添加Ac₂O之后约2小时10分钟,溶液粘度开始显著地增高;10分钟后溶液完全地胶化,且开始攀爬(climb)到搅拌轴上。实验中止,添加MeOH到烧瓶中,以

沉淀剩余的产物。

[0224] 将来自各等份样品的沉淀和洗涤液合并,并在真空中在68℃下浓缩,直到真空下降至24mmHg,这样提供了54.2 g的回收[BMIIm]Cl。¹H NMR分析显示,当通过该技术测定时,离子液体含有4.8 wt%乙酸。

[0225] 图5是实施例2的吸收率与时间的关系曲线,其显示了纤维素(1046 cm⁻¹)的溶解和残余水(1635cm⁻¹)在溶解过程中从混合物中的去除。可以看出,纤维素的溶解非常快速(17分钟对比实施例1的360分钟)。这是由于,在室温下将纤维素添加到该离子液体中,搅拌,获得了良好分散体(更高的表面积),然后加热以进行溶解。正常地,[BMIIm]Cl是在大约70℃下熔融的固体。然而,如果将水或羧酸与[BMIIm]Cl混合,该[BMIIm]Cl将在室温下保持液体,因此允许在环境温度下引入纤维素。如能够从图5中的水量损失所见到的,[BMIIm]Cl含有大量的水。本实施例说明,将水添加到离子液体中,随后添加纤维素并充分混合以获得良好的分散,提供了纤维素的快速溶解。

[0226] 图6是实施例2的吸收率与时间的关系曲线,其说明了在实验过程中的纤维素(1756,1741,1233 cm⁻¹)的乙酰化、Ac₂O(1822cm⁻¹)的消耗和乙酸(1706 cm⁻¹)的共同产生。图6中所示的DS值通过核磁共振谱法来测定,并对应于在接触期间除去的样品。相对于实施例1,反应速率是更慢的(实施例1,DS= 2.44 @ 165分钟;实施例2,DS= 2.01 @ 166分钟,参见以下表1)。如在实施例1中见到的,溶液粘度突然提高,随后接触混合物胶化,但在实施例2中,胶化在更低的DS下发生。在较低温度下的较慢反应速率和胶化均能够归因于使用较少的Ac₂O。然而应该指出的是,在胶化时仍然有大量过剩的Ac₂O。与实施例1一样,在接触期间,溶液逐渐变得颜色更深,最终产物颜色是暗褐色的。溶于NMP中的最终样品的颜色测量获得了67.30的L*值,17.53的a*值,73.35的b*值和82.22的E*值。除测定各样品的DS之外,各样品的分子量通过GPC来测定(以下表1)。通常,Mw是大约55,000,而多分散性是3-6。以起始纤维素的DP为基础,该分析指示,纤维素聚合物的分子量在接触期间保持基本上原样。

[0227] 实施例3-MSA次级组分,不用水改性。

[0228] 以类似于实施例2的方式将纤维素(3.58 g,5 wt%)溶于68 g的[BMIIm]Cl中。向该纤维素溶液(接触温度= 80℃)中滴加433 mg MSA和6.76 g的Ac₂O(3当量)的混合物(8分钟)。在整个反应期间通过取6-10g等份的反应混合物并在100mL MeOH中沉淀,对反应进行取样。将来自各等份样品的固体用100 mL份的MeOH洗涤2×,然后在60℃、5 mm Hg下干燥。固体样品是雪白的。在大约2小时后,根据IR,似乎所有的Ac₂O被消耗。中止实验,剩余样品如以上那样加工。

[0229] 将来自各等份样品的沉淀和洗涤液合并,并在真空中在68℃下浓缩,直到真空下降至24mmHg,这样提供了64g的回收[BMIIm]Cl。不象实施例2,¹H NMR分析显示,当通过该技术测定时,离子液体不含任何乙酸。该结果指示,MSA有助于残留乙酸从离子液体中的除去,可能是通过将残留乙酸转化为乙酸甲酯。

[0230] 图7是实施例3的吸收率与时间的关系曲线,其说明了在实验过程中的纤维素(1756,1741,1233cm⁻¹)的乙酰化、Ac₂O(1822cm⁻¹)的消耗和乙酸(1706cm⁻¹)的共同产生。图7中所示的DS值通过核磁共振谱法来测定,对应于在接触期间除去的样品。从图7可以看出,反应速率比实施例2和3要快得多。例如,在实施例1-1中需要55分钟来获得1.82的DS(以下表1),而在实施例3-1中需要仅仅10分钟来达到1.81的DS。类似地,在实施例2-4中需要166

分钟来获得2.01的DS（以下表1），而在实施例3-2中需要仅仅20分钟来达到2.18的DS。另外，图7显示，在实验过程中没有发生胶化。事实上，在整个实验中，溶液粘度没有任何增加，溶液颜色与初始溶液颜色基本上无变化，而从接触混合物中分离出的产物全部是白色的。溶于NMP中的最终样品的颜色测量获得了97.65的L*值，-2.24的a*值，11.07的b*值和11.54的E*值。这些值与实施例1和2 中获得的那些值的比较（分别为E* = 59.55和82.22）表明，次级组分如MSA在接触混合物中的引入显著改进了溶液和产物颜色。鉴于实施例1和2中的样品被漂白且本实施例中的样品没有被漂白的事实，该效果是特别显著的。如在实施例36中所述的，漂白可以显著地改进由溶于离子液体的纤维素制备的纤维素酯的产物颜色。最后，在以下表1中应当指出，实施例3的样品的Mw（大约40,000）低于实施例1和2 的那些Mw，且多分散性（Mw/Mn）比实施例1和2（3-6）的那些更低且更窄（2-3）。当与实施例1和2比较时，实施例3显示，在接触混合物中引入次级组分如MSA加速了反应速率，显著改善了溶液和产物颜色，防止了接触混合物的胶化，允许在使用较少的酰化剂时获得高DS值，且有助于促进纤维素酯分子量的降低。

[0231] 表1

[0232] 无水改性制备的乙酸纤维素的性能

[0233]

实施例	时间 (min)	DS	Mw	Mw/Mn
1-1	55	1.82	59243	3.29
1-2	122	2.25	61948	4.34
1-3	165	2.44	51623	3.73
2-1	6	0.64	50225	2.93
2-2	34	1.49	56719	3.48
2-3	56	1.73	64553	5.4
2-4	166	2.01	66985	5.7
2-5	176	2.05	63783	5.83
3-1	10	1.81	41778	1.92
3-2	20	2.18	43372	2.01
3-3	27	2.39	41039	2.22
3-4	43	2.52	41483	2.4
3-5	66	2.62	40412	2.54
3-6	124	2.72	39521	2.55

[0234] 实施例4-用水改性，MSA次级组分。

[0235] 在配备两个提供了5个端口的双颈适配器的三颈100 mL圆底烧瓶中安装机械搅拌装置、iC10金刚石尖端的IR探针和N₂/真空入口。向该烧瓶内添加58.07 g的氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓。在添加[BMI_m]Cl之前，将该IL是在90℃下熔融，然后在干燥器中储存。将烧瓶置于油浴中，再加热至80℃。

[0236] 向3.06 g（5 wt%）的微晶纤维素（DP大约335）中添加3.06 g的水。将该浆料用手混合，并放置约30分钟，然后将该浆料按小份添加到[BMI_m] Cl（5分钟添加）中。这样获得了浑浊的溶液，其中纤维素令人惊讶地被充分分散。在施加真空之前，将该浆料搅拌27分钟。从目测来看，在真空下28分钟之后，所有纤维素已经溶解，这通过IR被证实。根据IR，当所有纤维素被溶解时，在[BMI_m]Cl中仍然有大约3 wt%水。将该系统在真空下保持在80℃下，以除去剩余的水。将样品冷却到室温，静置至下一步。

[0237] 将该纤维素溶液加热至80℃，然后滴加5.78 g Ac₂O（3当量）和368 mg MSA（8分

钟)的混合物。在整个反应期间通过取6-10g等份的反应混合物并在100mL MeOH中沉淀,对反应进行取样。将来自各等份样品的固体用100mL份的MeOH洗涤2×,然后在60℃、5 mm Hg下干燥。分离的样品是雪白的。溶液颜色在整个实验过程中是优异的,没有粘度增加的指征。在大约2小时25分钟后,红外光谱分析指示,所有的Ac₂O被消耗。中止实验,剩余样品如以上那样加工。

[0238] 图8是实施例4的吸收率与时间的关系曲线,其显示了纤维素(1046 cm⁻¹)的溶解和残余水(1635cm⁻¹)在溶解过程中从混合物中的去除。可以看出,水润湿的(活化)纤维素的溶解是非常快速的(28分钟),尽管存在大量的水。鉴于通常的教导,这是令人惊讶的。将水润湿的纤维素添加到离子液体中,能够获得纤维素的良好分散,具有很少的结块。在施加真空以除去水时,纤维素快速溶解,没有形成了大颗粒的结块。

[0239] 图9是实施例4的吸收率与时间的关系曲线,其说明了在实验过程中的纤维素(1756,1741,1233cm⁻¹)的乙酰化、Ac₂O(1822cm⁻¹)的消耗和乙酸(1706cm⁻¹)的共同产生。图9中所示的DS值通过核磁共振谱法来测定,对应于在接触期间除去的样品。相对于实施例3,产生乙酸纤维素的反应速率是相似的。然而,乙酸纤维素样品的分子量(大约33,000)(以下表2)显著地低于实施例3中观察到的分子量,并且比实施例1和2中观察到的分子量低得多(以上表1)。另外,实施例4的样品的多分散性全部低于2,低于对于实施例1、2和3的样品所观察到的多分散性。

[0240] 本实施例说明,水润湿的纤维素导致了在离子液体中的良好纤维素分散和快速纤维素溶解。形成乙酸纤维素的反应速率是快速的。令人惊讶地,相对于干燥纤维素,水润湿的纤维素导致了具有低多分散性的较低分子量乙酸纤维素。与使用干燥纤维素相比,由水润湿的纤维素制备的乙酸纤维素具有更好的丙酮溶解性。

[0241] 实施例5-用水改性,MSA次级组分。

[0242] 在配备两个提供了5个端口的双颈适配器的三颈100 mL圆底烧瓶中安装机械搅拌装置、iC10金刚石尖端的IR探针和N₂/真空入口。向该烧瓶内添加67.33 g的氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓。在添加[BMI_m]Cl之前,将该IL是在90℃下熔融,然后在干燥器中储存。将烧瓶置于油浴中,再加热至80℃。向7.48 g (10 wt%)的微晶纤维素(DP大约335)中添加7.08 g的水。将该纤维素浆料用手混合,并放置约60分钟,然后将该浆料按小份添加到[BMI_m]Cl(8分钟添加)中。这样获得了浑浊的溶液,其中纤维素令人惊讶地被充分分散。在施加真空之前,将该浆料搅拌10分钟。搅拌过夜,进行纤维素溶解。

[0243] 红外光谱指示,在施加真空之后,基本上所有的纤维素在50分钟内溶解;需要大约3.5小时除去水。向该纤维素溶液中滴加14.13 g的Ac₂O(3当量)和884 mg (0.2当量)MSA的混合物(11分钟)。在整个反应期间通过取6-10g等份的反应混合物并在100mL MeOH中沉淀,对反应进行取样。将来自各等份样品的固体用100 mL份的MeOH洗涤2×,然后在60℃、5 mm Hg下干燥。分离的样品是雪白的。溶液颜色在整个实验过程中是优异的,没有粘度增加的指征。在大约2小时10分钟后,根据IR,似乎所有的Ac₂O被消耗。中止实验,剩余样品如以上那样加工。

[0244] 图10是实施例5的吸收率与时间的关系曲线,其显示了纤维素(1046 cm⁻¹)的溶解和残余水(1635cm⁻¹)在溶解过程中从混合物中的去除。可以看出,水润湿的(活化)纤维素的溶解是非常快速的(50分钟),尽管与实施例4相比存在大量的水且纤维素浓度增高。

[0245] 图11是实施例5的吸收率与时间的关系曲线,其说明了在实验过程中的纤维素(1756,1741,1233 cm^{-1})的乙酰化、 Ac_2O (1822 cm^{-1})的消耗和乙酸(1706 cm^{-1})的共同产生。图11中所示的DS值通过核磁共振谱法来测定,对应于在接触期间除去的样品。尽管与实施例3和4相比纤维素浓度增加,产生乙酸纤维素的反应速率是类似的。乙酸纤维素样品的分子量(大约22,000)(以下表2)显著地低于实施例4中观察到的分子量,并且比实施例1、2和3中观察到的分子量低得多(以上表1)。如在实施例4中所观察到的,实施例5的样品的多分散性全部小于2,小于实施例1、2和3的样品中所观察到的多分散性。

[0246] 本实施例说明,水润湿的纤维素导致了在离子液体中的良好纤维素分散和快速纤维素溶解,即使当纤维素浓度增加到10 wt%时。形成乙酸纤维素的反应速率是快速的。令人惊讶地,相对于干燥纤维素,在该浓度下,水润湿的纤维素导致了甚至更低分子量的具有低多分散性的乙酸纤维素。与使用干燥纤维素相比,由水润湿的纤维素制备的乙酸纤维素具有更好的丙酮溶解性。

[0247] 实施例6-用水改性,MSA次级组分。

[0248] 在配备两个提供了5个端口的双颈适配器的三颈100 mL圆底烧瓶中安装机械搅拌装置、iC10金刚石尖端的IR探针和 N_2 /真空入口。向该烧瓶内添加51.82 g的氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓。在添加[BMI m]Cl之前,将该IL是在90 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融,然后在干燥器中储存。将烧瓶置于油浴中,再加热至80 $^{\circ}\text{C}$ 。向9.15 g (15 wt%)的微晶纤维素(DP大约335)中添加53.6 g的水。在手工混合后,将该纤维素在水中放置50分钟,然后过滤,获得18.9 g的湿纤维素滤饼。然后按小份将水润湿的纤维素添加到[BMI m]Cl中(5分钟添加)。在2分钟内,将纤维素精细地分散在该离子液体中。在将纤维素添加到[BMI m]Cl中之后十分钟,将烧瓶置于真空下。大约1小时后,没有见到纤维素颗粒;溶液粘度非常高,且溶液开始攀爬到搅拌棒上。将该溶液在80 $^{\circ}\text{C}$ 和真空下搅拌过夜。

[0249] 红外光谱分析指示,纤维素溶解需要大约1小时,汽提水至初始值需要2小时。将纤维素溶液加热至100 $^{\circ}\text{C}$,然后向该纤维素溶液中滴加17.28 g的 Ac_2O (3当量)和1.087 g (0.2当量)MSA的混合物(8分钟)。在整个反应期间通过取6-10g等份的反应混合物并在100mL MeOH中沉淀,对反应进行取样。来自每一等份样品的固体用100 mL的MeOH洗涤1 \times ,然后用含有8 wt%的35% H_2O_2 的MeOH洗涤2 \times 。然后将固体样品在60 $^{\circ}\text{C}$ 、5mm Hg下干燥。在大约65分钟后,根据IR,似乎所有的 Ac_2O 被消耗。中止实验,剩余样品如以上那样加工。

[0250] 图12是实施例6的吸收率与时间的关系曲线,其显示了预浸渍的水湿纤维素(1046 cm^{-1})的溶解和残余水(1635 cm^{-1})在溶解过程中从混合物中的去除。可以看出,水润湿的(活化)纤维素的溶解是非常快速的(60分钟),尽管存在大量的水和使用15 wt%的纤维素。还更令人惊讶的是在该高纤维素浓度下的水的快速去除(大约2小时)。

[0251] 图13是实施例6的吸收率与时间的关系曲线,其说明了在实验过程中的纤维素(1756,1741,1233 cm^{-1})的乙酰化、 Ac_2O (1822 cm^{-1})的消耗和乙酸(1706 cm^{-1})的共同产生。图13中所示的DS值通过核磁共振谱法来测定,对应于在接触期间除去的样品。尽管纤维素浓度增加(15 wt%),乙酸酐可以在100 $^{\circ}\text{C}$ 下容易混入到纤维素溶液中。更高的反应温度导致反应速率增加。再次,乙酸纤维素样品(以下表2)的分子量(大约20,000)显著低于纤维素在使用之前干燥的实施例1、2和3(以上表1)中观察到的分子量;实施例6的样品的多分散性也低于2。

[0252] 本实施例说明,水润湿的纤维素导致了在离子液体中的良好纤维素分散和快速纤维素溶解,即使当纤维素浓度增加到15 wt%时。本实施例也显示,较高的温度(100℃)提高了形成乙酸纤维素的反应速率。令人惊讶地,相对于干燥纤维素,在该浓度下,水润湿的纤维素获得了甚至更低分子量的具有低多分散性的乙酸纤维素。与使用干燥纤维素相比,由水润湿的纤维素制备的乙酸纤维素具有更好的丙酮溶解性。

[0253] 表2

[0254] 水改性对乙酸纤维素的性能的效应

[0255]

实施例	时间 (min)	DS	Mw	Mw/Mn
4-1	9	1.58	31732	1.73
4-2	13	1.94	33559	1.64
4-3	21	2.15	34933	1.63
4-4	35	2.28	31810	1.77
4-5	150	2.63	30771	1.89
5-1	11	1.95	24522	1.6
5-2	14	2.21	23250	1.67
5-3	18	2.35	22706	1.76
5-4	22	2.52	22692	1.79
5-5	31	2.59	21918	1.86
5-6	45	2.60	21628	1.89
5-7	70	2.66	19708	1.97
5-8	130	2.67	20717	1.99
6-1	10	2.63	20729	1.67
6-2	14	2.75	19456	1.78
6-3	18	2.80	19658	1.84
6-4	23	2.87	18966	1.84
6-5	32	2.89	20024	1.88
6-6	65	2.96	18962	1.85

[0256] 实施例7-可混溶的助溶剂。

[0257] 在配备两个提供了5个端口的双颈适配器的三颈100 mL圆底烧瓶中安装机械搅拌装置、iC10金刚石尖端的IR探针和N₂/真空入口。向该烧瓶内添加58.79 g的氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓。在添加[BMI_m]Cl之前,将该IL是在90℃下熔融,然后在干燥器中储存。将烧瓶置于油浴中,再加热至80℃。在达到80℃后,开始收集IR谱,然后添加1.82 g (3 wt%)的冰醋酸。将该混合物搅拌12分钟,然后添加作为水润湿的纤维素滤饼(10.29 g水,通过将纤维素在过量水中浸泡50分钟来制备,9分钟添加)的10.38 g (15 wt%)纤维素(DP大约335)。将该混合物搅拌约9分钟,以便在施加真空之前让纤维素分散。在大约65分钟后,红外光谱分析指示,所有的纤维素被溶解(图14)。搅拌继续另外70分钟,之后添加1.82 g的冰醋酸(6 wt%总计)。为了减低溶液粘度,在添加乙酸之后8分钟,关掉搅拌,并将油浴温度升高至100℃。在达到100℃(45分钟)之后,重新开始搅拌。红外光谱分析指示,在重新开始搅拌后,乙酸与纤维素溶液充分混合。该最终溶液是透明的,没有观察到纤维素颗粒。在静置10天后,纤维素溶液仍然是透明的,能够在室温下手工搅拌,而在没有乙酸的情况下在[BMI_m]Cl中的15wt%纤维素溶液不能手工搅拌。

[0258] 本实施例表明,大量的可与纤维素酰化相容的可混溶的助溶剂例如羧酸能够与纤维素-离子液体样品混合,同时仍然维持纤维素溶解性。助溶剂具有减低溶液粘度的附加益处。

[0259] 实施例8-无规化。

[0260] 在配备两个提供了5个端口的双颈适配器的三颈250 mL圆底烧瓶中安装机械搅拌装置、iC10金刚石尖端的IR探针和N₂/真空入口。向该烧瓶内添加149.7 g的氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓。将烧瓶置于油浴中,再加热至80℃。将微晶纤维素(12.14 g,7.5 wt%,DP大约335)加入到68.9 g的水中。在手工混合后,将该纤维素在60℃下在水中放置45分钟,然后过滤,这获得了24.33 g的湿纤维素滤饼。然后按小份将水润湿的纤维素添加到[BMI_m]Cl中(5分钟添加)。在将纤维素添加到[BMI_m]Cl中之后大约15分钟,通过逐渐降低在约120 mm Hg开始的真空至约1.4 mm Hg,将该烧瓶置于真空下。约85分钟后,没有可见的纤维素颗粒;红外光谱分析指示,所有的纤维素被溶解。将该溶液在80℃和真空下搅拌过夜。

[0261] 往加热至80℃的该纤维素溶液中滴加22.93 g的Ac₂O(3当量)和1.427 g(0.2当量)MSA的混合物(15分钟)。在整个反应期间通过取6-10g等份的反应混合物并在100mL MeOH中沉淀,对反应进行取样。将来自各等份样品的固体用100 mL份的MeOH洗涤3×,然后在60℃、5 mm Hg下干燥。从Ac₂O添加开始起192分钟,取等份样品,然后将1.21 g的MeOH加入到该接触混合物中。将该接触混合物搅拌另外120分钟,然后添加1.95g的水。然后将该接触混合物在80℃下搅拌过夜(14小时40分钟),此时,中止实验,剩余样品如以上那样加工。

[0262] 以下在表3中总结了从接触混合物中取出的分离样品的接触时间、DS和分子量。

[0263] 表3

[0264] 无规化对乙酸纤维素的效应

[0265]

实施例	时间 (min)	DS	Mw	Mw/Mn
8-1	16	1.95	26492	1.54
8-2	18	2.15	24838	1.57
8-3	21	2.24	23973	1.63
8-4	25	2.33	23043	1.7
8-5	32	2.42	23499	1.79
8-6	57	2.56	21736	1.82
8-7	190	2.73	20452	2.08
8-8	MeOH 添加后	2.73	20478	2.00
8-10	H ₂ O 添加后	2.59	21005	1.89

[0266] 随着接触时间增加,DS增加(直到添加水为止),且Mw降低。在开始接触期之后57分钟,乙酸纤维素样品具有2.56的DS和21,736的Mw。在添加MeOH/水之前,DS是2.73,而Mw是20,452。在水接触期之后,分离的乙酸纤维素具有2.59的DS和21,005的Mw,指示DS减低,但MW无变化。

[0267] 图15示出了由直接乙酰化(D=2.56)制备的乙酸纤维素和在无规化之后的乙酸纤维素(DS= 2.59)的质子核磁共振谱。连接于葡糖酐单体的环质子和连接于乙酰基取代基的乙酰基质子均被显示。图15证明,尽管这两种乙酸纤维素具有基本上相同的DS,但它们具有明显不同的单体含量。

[0268] 实施例9-MSA次级组分,最小量酰化剂。

[0269] 在配备两个提供了5个端口的双颈适配器的三颈100 mL圆底烧瓶中安装机械搅拌装置、iC10金刚石尖端的IR探针和N₂/真空入口。向该烧瓶内添加60.47 g的氯化1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓。将烧瓶置于油浴中,再加热至80℃。将微晶纤维素(9.15 g,7 wt%,DP大约

335) 加入到27.3 g的水中。在手工混合后,将该纤维素在60℃下在水中放置50分钟,然后过滤,这获得了9.44 g的湿纤维素滤饼。然后按小份将水润湿的纤维素添加到[AMIm]Cl中(5分钟添加)。在将纤维素添加到[AMIm]Cl中之后大约15分钟,通过逐渐降低在约120 mm Hg开始的真空,将该烧瓶置于真空下。约40分钟后,没有可见的纤维素颗粒;红外光谱分析指示,所有的纤维素被溶解。将该溶液在80℃和真空下搅拌过夜。

[0270] 往加热至80℃的纤维素溶液中滴加8.58 g的Ac₂O (3当量) 和537 mg (0.2当量) MSA的混合物(5分钟)。在整个反应期间通过取6-10g等份的反应混合物并在100mL MeOH中沉淀,对反应进行取样。将来自各等份样品的固体用100 mL份的MeOH洗涤3×,然后在60℃、5 mm Hg下干燥。根据IR,所有的Ac₂O似乎被消耗之后,中止实验,剩余样品如以上那样加工。

[0271] 以下在表4中总结了从接触混合物中取出的分离样品的接触时间、DS和分子量。

[0272] 表4

[0273] 接触时间和在[AMIm]Cl中制备的乙酸纤维素的性能

实施例	时间 (min)	DS	Mw	Mw/Mn
9-1	5	1.74	36192	1.69
9-2	8	2.24	35734	1.84
9-3	11	2.38	32913	1.9
9-4	15	2.48	31811	1.99
9-5	24	2.60	31970	2.14
9-6	50	2.74	31302	2.36
9-7	109	2.82	30808	2.48

[0274] [0275] 在开始反应之后5分钟,第一乙酸纤维素样品具有1.74的DS和36,192的Mw。随着接触时间的增加,DS增加,而Mw降低。在109分钟之后,DS是2.82,而Mw是30,808。本实施例显示,与实施例11的常规方法(5当量Ac₂O,6.5小时接触时间)相比,实施例9的方法提供了更高的DS和乙酸纤维素分子量的显著减低。例如,实施例11的常规方法需要6.5小时来提供具有2.42的DS和50,839的Mw的乙酸纤维素,而在实施例9中,在15分钟内获得了具有2.48的DS和31,811的Mw的乙酸纤维素。

[0276] 实施例10-常规纤维素酯制备(对比)。

[0277] 用油浴将溶于29.17 g的[BMIIm]Cl中的纤维素溶液(5 wt%)加热至80℃。将该溶液在真空(大约7 mm Hg)下保持,同时搅拌2小时。向该纤维素溶液中添加4.6 g (5当量) Ac₂O (5分钟添加)。在反应过程中,溶液颜色变得逐渐更深(棕色)。在2.5小时后,该溶液已经胶化,所以将该接触溶液冷却至室温。通过将该溶液加入到水中,然后均化,获得分散的凝胶/粉末,以此来分离该产物。将该混合物过滤,用水充分洗涤。在将固体在真空中在50℃下干燥之后,获得了不溶于丙酮的2.04 g的粉红色粉末。¹H NMR分析指示,该样品具有2.52的DS和73,261的Mw。

[0278] 实施例11-常规纤维素酯制备(对比)。

[0279] 向装有机械搅拌装置和N₂/真空入口的三颈100 mL圆底烧瓶内添加33.8 g的氯化1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓。在快速搅拌的同时,添加1.78 g的干燥纤维素粉末(DP约335)。将该烧瓶放置在真空(2 mm Hg)下,并将该混合物在室温下搅拌,以确保纤维素被充分分散。在15分钟之后,纤维素被充分分散,溶液粘度上升。将烧瓶置于油浴中,加热至80℃。在40分钟后,所有纤维素被溶解。将该溶液在80℃下维持6.5小时,然后将该溶液冷却到室温,并放

置过夜。

[0280] 将该粘稠溶液加热至80℃,然后滴加5.6 g (5当量) Ac₂O (15分钟)。在5小时之后,通过将该混合物倒入300 mL的MeOH中来分离产物。将该MeOH/固体浆料搅拌约30分钟,然后过滤,以除去液体。然后将该固体溶解在200 mL份的MeOH中,并将该浆料搅拌约30分钟,之后过滤,以除去液体。将固体在55℃下干燥过夜 (6 mm Hg),获得了 2.27g粉末,再形成浑浊的丙酮溶液。¹H NMR和GPC分析显示,该样品具有2.42的DS和50,839的M_w。

[0281] 实施例12-MSA次级组分,长链脂族纤维素酯。

[0282] 用油浴将溶于29.17 g的[BMI_m]Cl中的纤维素溶液 (5 wt%) 加热至80℃。将该溶液在真空 (大约2.5mm Hg) 下保持,同时搅拌4小时。向该纤维素溶液中添加10.88 g (5当量) 的壬酸酐和141 mg的MSA的混合物 (25分钟添加)。在 18.5小时后,将该溶液冷却至室温,然后将它倒入80:20 MeOH:H₂O的溶液中。在过滤之后,该固体先用85:15 MeOH:H₂O然后用95:5 MeOH:H₂O充分洗涤。将样品真空干燥,获得了3.7 g的可溶于异十二烷的白色粉末。¹H NMR分析指示,该产物是具有2.49的DS的壬酸纤维素。

[0283] 鉴于不能在离子液体中制备DS大于约1.5的长链脂族纤维素酯的普通教导,通过本实施例的方法获得具有高取代度的壬酸纤维素是令人惊讶的。

[0284] 实施例13-MSA次级组分,C3和C4 脂族纤维素酯。

[0285] 用油浴将溶于29.17 g的[BMI_m]Cl中的纤维素溶液 (5 wt%) 加热至80℃。将该溶液在真空 (大约6mm Hg) 下保持,同时搅拌过夜。向该纤维素溶液中添加7.91 g (5当量) 的丁酸酐和190 mg的MSA的混合物 (25分钟添加)。在 2.6小时后,将该溶液冷却至室温,然后将它倒入水中。该固体用水充分洗涤,然后真空干燥,获得2.62 g的可溶于丙酮和90:10 CHCl₃:MeOH的白色粉末。¹H NMR分析指示,该产物是具有2.59的DS的丁酸纤维素。

[0286] 本实施例表明,具有高取代度的C3和C4脂族纤维素酯能够通过本实施例的方法来制备。

[0287] 实施例14-纤维素溶液的均化。

[0288] 向1 L平底锅(kettle)内添加193.6 g的固体[BMI_m]Cl。将三颈顶部放置在该锅上,该锅装配N₂/真空入口和机械搅拌装置。然后将锅放置在80℃油浴中,在6mmHg真空下搅拌的同时将该[BMI_m]Cl熔融。在[BMI_m]Cl完全熔融之后,添加10.2 g的预先干燥的纤维素 (DP大约335),该混合物用Heidolph Silent碾碎机均质化。在大约3分钟均化后,基本上所有纤维素被溶解。将该溶液在真空 (6 mm Hg) 下搅拌另外1.5小时,此时,所有纤维素被溶解。

[0289] 本实施例说明能够使用高强度混合来分散纤维素 (增加的表面积),这导致了快速纤维素溶解。

[0290] 实施例15-丙酮溶解性。

[0291] 乙酸纤维素在丙酮中的溶解性如下评价:丙酮 (Burdick & Jackson,高纯度等级) 在使用前用4A分子筛 (从Aldrich购买并在125℃烘箱中储存) 进行干燥。所有乙酸纤维素在使用前在真空烘箱 (Eurotherm 91e) 中在60℃、5mmHg下干燥至少12小时。将各乙酸纤维素称量到2打兰 (Dram) 瓶 (100 mg ± 1 mg) 中,然后将1 mL ± 5 μL 的干燥丙酮加入到该瓶中 (瓶从VWR获得)。然后将该瓶放入到超声波浴 (VWR,75HT型) 中,在室温下超声处理30-120分钟,然后取出,使用10的速度设定在室温下涡动 (VWR小型涡流仪)。如果乙酸纤维素看

来溶解但溶解速度似乎缓慢,则将该瓶放置在辊上,在环境温度下混合过夜(约15转/每分钟)。在混合期之后,如下评定各乙酸纤维素的溶解性:

[0292]

评级	描述
1	可溶, 透明, 没有可见颗粒
2	部分可溶, 浑浊
3	部分可溶, 非常浑浊, 可见颗粒
4	凝胶
5	溶胀固体
6	不可溶

[0293] 具有1的评级的乙酸纤维素在其中丙酮溶解性或在相关溶剂(例如邻苯二甲酸二乙酯)中的溶解性为关键因素的所有应用(例如乙酸纤维的溶剂纺丝(solvent spinning)或增塑的乙酸纤维素的熔体加工)中是非常有用的。具有2或3的评级的乙酸纤维素将需要附加的过滤来除去不溶性颗粒和/或使用助溶剂来使得它们具有实用性。具有4-6的评级的乙酸纤维素在这些应用中不具有实用性。因此,具有1的评级的乙酸纤维素是高度理想的。

[0294] 实施例3-6、8、9中制备的乙酸纤维素在丙酮中的溶解性与实施例1、2中的乙酸纤维素和通过传统方法制备的的乙酸纤维素(实施例15-1到15-6)的溶解性进行比较。通过传统方法制备的乙酸纤维素通过将纤维素乙酰化,形成三乙酸纤维素,随后进行DS的 H_2SO_4 催化的还原来制备,已知用于获得为无规共聚物的乙酸纤维素的方法。在缺乏水(干燥丙酮)的情况下,已知这些乙酸纤维素的丙酮溶解性局限于窄范围(从约2.48到约2.52)。

[0295] 表5

[0296] 乙酸纤维素在丙酮中的溶解性 (100 mg/mL)

[0297]

实施例	DS	溶解性	实施例	DS	溶解性
1-1	1.82	5	6-1	2.63	2
1-2	2.25	4	6-2	2.75	3
1-3	2.44	4	6-3	2.80	3
2-1	0.64	5	6-4	2.87	3
2-2	1.49	5	6-5	2.89	3
2-3	1.73	5	6-6	2.96	3
2-4	2.01	5	8-1	1.95	3
2-5	2.05	5	8-2	2.15	1
3-1	1.81	5	8-3	2.24	1
3-2	2.18	1	8-4	2.33	1
3-3	2.39	1	8-5	2.42	1
3-4	2.52	2	8-6	2.56	2
3-5	2.62	3	8-7	2.73	2
3-6	2.72	3	9-1	1.74	5
4-1	1.58	6	9-2	2.24	1
4-2	1.94	2	9-3	2.38	1
4-3	2.15	1	9-4	2.48	2
4-4	2.28	1	9-5	2.60	3
4-5	2.63	2	9-6	2.74	3
5-1	1.95	2	9-7	2.82	3
5-2	2.21	1	15-1	2.48	1
5-3	2.35	1	15-2	2.46	2
5-4	2.52	2	15-3	2.16	3
5-5	2.59	2	15-4	1.99	5
5-6	2.60	2	15-5	1.96	5
5-7	2.66	3	15-6	1.80	6
5-8	2.67	3			

[0298] 表5的仔细检查揭示,通过溶于离子液体的纤维素在次级组分的存在下的乙酰化制备的具有约2.42到约2.15的DS的乙酸纤维素(实施例3-6、8、9)全部具有1的丙酮溶解性评级。即,所有这些样品获得了其中没有可见颗粒的透明丙酮溶液。相反,通过在没有次级组分的存在下溶于离子液体的纤维素的乙酰化制备的乙酸纤维素(实施例1和2)具有4-5的丙酮溶解性评级,不论DS如何。例如,实施例1-2(无次级组分)具有2.25的DS,且该乙酸纤维素在丙酮中形成了凝胶,而实施例8-3和9-2(包括次级组分)具有2.24的DS,且这些乙酸纤维素获得了透明丙酮溶液。与通过传统方法制备的乙酸纤维素的已知情况一致,仅仅一种所检查的乙酸纤维素(15-1,DS= 2.48)具有1的丙酮溶解性评级。实施例15-3(DS= 2.16)具有3的丙酮溶解性评级,与具有1的丙酮溶解性评级的实施例4-3和8-2(DS= 2.15)相反。

[0299] 本实施例显示,通过具有约2.4到约2.1的DS的溶于离子液体的纤维素在次级组分的存在下的乙酰化所制备的乙酸纤维素获得了透明丙酮溶液。在没有次级组分的情况下,乙酸纤维素均没有获得透明丙酮溶液。此外,与通过传统方法制备的乙酸纤维素相比,当使用通过溶于离子液体的纤维素在次级组分的存在下的乙酰化制备的乙酸纤维素时,获得了透明丙酮溶液的DS范围是更宽且更低的。不希望受理论约束,证明指示,这些溶解性差别反映了共聚物组成的差异。

[0300] 实施例16-[BmIm]乙酸盐的提纯。

[0301] 向1L 三颈圆底烧瓶内添加360 mL的水、1.30 g的乙酸和 5.68 g的Ba(OH)₂·H₂O。

将该混合物加热至80℃,获得了半透明的(translucent)溶液。向该溶液中滴加300 g的通过XRF测定含有0.156 wt%硫的商品[BMIIm]OAc(1小时添加)。将该溶液在80℃下保持另外1小时,然后将该溶液冷却到室温。在反应过程中形成的固体通过离心除去,然后将该溶液在真空中(60-65℃,20-80mmHg)浓缩为浅黄色液体。该液体用两份各300 mL的EtOAc萃取。首先将该液体在60℃,20-50 mm Hg下浓缩,然后在90℃,4 mm Hg下浓缩,获得297.8 g的浅黄色油。质子NMR证实了[BMIIm] OAc的形成,根据XRF,含有0.026wt%硫。

[0302] 实施例17-[BMIIm]丙酸盐的制备。

[0303] 向1L 三颈圆底烧瓶内添加400 mL的水、62.7 g的乙酸和 267 g的Ba(OH)₂·H₂O。将该混合物加热至74℃,获得了半透明的溶液。向该溶液中滴加100 g的商品[BMIIm] HSO₄(1.75小时添加)。将该溶液在74-76℃下保持另外30分钟,然后将该溶液冷却至室温,并放置过夜(大约14小时)。在反应过程中形成的固体通过过滤来除去,然后在真空中浓缩该溶液,获得在浓缩过程中形成的含油的固体。离心除去固体,获得琥珀色液体。通过将固体在EtOH中制浆和离心,获得了附加的产物。首先将该液体在60℃,20-50 mm Hg下浓缩,然后在90℃,4 mm Hg下浓缩,获得65.8 g的琥珀色油。质子NMR证实了[BMIIm]OPr的形成,根据XRF,含有0.011wt%硫。

[0304] 实施例18-[BMIIm]甲酸盐的制备。

[0305] 向300 mL高压釜内添加25 g的1-丁基咪唑、45.4 g (3.75当量)的甲酸甲酯和21 mL的MeOH (2.58当量)。将该高压釜加压到1035 kPa,然后将该溶液加热至150℃。将该接触溶液在150℃下保持18小时。将该溶液冷却至室温,然后在真空中除去挥发性组分。粗反应混合物的质子NMR揭示,89%的1-丁基咪唑转化成[BMIIm]甲酸盐。提纯的[BMIIm]甲酸盐通过用蒸馏从粗产物中除去1-丁基咪唑来获得。

[0306] 实施例19-使用乙酸甲酯将[BMIIm]甲酸盐转化为[BMIIm]乙酸盐。

[0307] 向300 mL高压釜内添加25 g的[BMIIm]甲酸盐、50.3 g (5.0当量)的乙酸甲酯和50 mL的MeOH (9当量)。将该高压釜加压到1035 kPa,然后将该溶液加热至170℃。将该接触溶液在170℃下保持15.3小时。将该溶液冷却至室温,然后在真空中除去挥发性组分。反应混合物的质子NMR揭示,57%的[BMIIm]甲酸盐转化成[BMIIm]乙酸盐。

[0308] 实施例20-使用乙酸酐将[BMIIm]甲酸盐转化为[BMIIm]乙酸盐。

[0309] 向25 mL单颈圆底烧瓶内添加11.1 g的[BMIIm]甲酸盐。将乙酸酐(6.15 g)滴加到[BMIIm]甲酸盐中。在添加过程中注意到气体放出以及溶液的加热(47℃)。然后将烧瓶放置在预热的50℃水浴中达45分钟,然后施加真空(4mmHg),并加热至80℃,以除去挥发性组分。所得液体的¹H NMR的分析指示,起始原料100%转化为[BMIIm]乙酸盐。

[0310] 实施例21-使用乙酸将[BMIIm]甲酸盐转化为[BMIIm]乙酸盐。

[0311] 向300 mL高压釜内添加25 g的[BMIIm]甲酸盐、87.4 g (6.3当量)的乙酸和23.1 g的MeOH (5.3当量)。将该高压釜加压到1035 kPa,然后将该溶液加热至150℃。将该接触溶液在150℃下保持14小时。将该溶液冷却至室温,然后在真空中除去挥发性组分。反应混合物的质子NMR揭示,41%的[BMIIm]甲酸盐转化成[BMIIm]乙酸盐。

[0312] 实施例22-使用甲酸甲酯将[BMIIm]乙酸盐转化为[BMIIm]甲酸盐。

[0313] 向1L高压釜内添加100.7 g的[BMIIm]乙酸盐、152.5 g (5当量)的甲酸甲酯和200 mL的MeOH (9.7当量)。将该高压釜加压到1035 kPa,然后将该溶液加热至140℃。将该接触

溶液在140℃下保持18小时。将该溶液冷却至室温,然后在真空中除去挥发性组分。反应混合物的质子NMR揭示,100%的[BMIIm]乙酸盐转化成[BMIIm]甲酸盐。

[0314] 实施例23-高硫和低硫[BMIIm]OAc的比较。

[0315] 23A:

[0316] 向100 mL 三颈圆底烧瓶内添加32.75 g的商品高硫[BMIIm] OAc (0.156 wt%硫) 和1.72 g的纤维素粉末。将该混合物在环境温度下简短地均化,然后将烧瓶放置在预热的80℃油浴中。将该混合物在80℃、2mmHg下搅拌1.75小时;需要大约15分钟来完全溶解该纤维素。将该稻草色(straw colored)溶液冷却至室温,并在真空下放置过夜(大约14小时)。

[0317] 向该机械搅拌的溶液中滴加甲磺酸(MSA,210 mg)和乙酸酐(5.42 g,5 eq/AGU)(23分钟)溶液。在添加结束时,接触混合物的温度是35℃,该溶液是深琥珀色的。在开始添加起1.5小时之后,除去5.5g的接触混合物,产物通过在MeOH中沉淀来分离。然后将该接触混合物加热至50℃(25分钟加热时间),并搅拌1.5小时,然后除去6.5g的溶液,倒入MeOH中。将剩余的接触溶液加热至80℃(25分钟加热),并搅拌2.5小时,然后倒入MeOH中。通过在MeOH中沉淀所获得的所有固体通过过滤来分离,用MeOH充分洗涤,并在50℃、5mmHg下干燥过夜。

[0318] 23B:

[0319] 使用37.02 g的低硫[BMIIm] OAc (0.025 wt%硫,参见实施例1)、1.95 g的纤维素、6.14 g的乙酸酐和 222 mg的MSA并行地进行与实施例23A相同的反应。

[0320] 以下在表6中总结了所分离的产物的克数和各产物的分析。

[0321] 表6

[0322] 在[BMIIm]OAc中制备的CA的产量和性能

[0323]

条目	收率 (g)	DS	Mn	Mw	Mz
23A-RT	0.37	2.53	15123	54139	135397
23A-50°C	0.45	2.65	12469	51688	123527
23A-80°C	1.36	2.62	15828	85493	237785
23B-RT	0.29	0.80	14499	65744	301858
23B-50°C	0.40	0.80	14768	57066	227833
23B-80°C	1.26	0.76	16100	70293	325094

[0324] 从表6可以看出,与使用低硫[BMIIm]OAc作为溶剂制备的CA相比,使用高硫[BMIIm]OAc作为溶剂制备的CA的DS是更高的,而分子量是更低的。尽管温度升高和接触时间延长,DS没有增加到显著高于在室温下1.5小时接触时间之后所观察到的DS,不论使用哪一种[BMIIm]OAc作为溶剂。本实施例的另一显著特征是溶液和产品的颜色。包括高硫[BMIIm] OAc溶剂的接触溶液在所有温度下是黑色的,而包括低硫[BMIIm] OAc溶剂的接触溶液保持了在添加酸酐之前的这些溶液所特有的稻草色。由高硫[BMIIm] OAc溶剂获得的CA固体在外观上是棕色到黑色的,而由低硫[BMIIm] OAc溶剂获得的CA固体是白色的,在溶解在适当的溶剂中后提供了无色溶液。

[0325] 本实施例显示,在高硫[BMIIm] OAc中的杂质(例如,硫或卤化物)能够在溶于

[BMIm] OAc的纤维素的酯化中起着催化剂的作用。然而,相同的杂质不利地以使得CA没有实际价值的方式影响产物的分子量和质量。当纤维素溶于不含或含有少量这些杂质的[BMIm] OAc中时,可以获得高质量的CA。通过引入适当的催化剂,具有所需DS的高质量CA能够以可预测的方式获得。

[0326] 实施例24-纤维素在高氯[EMIm] OAc中的乙酰化。

[0327] 按照实施例8中所述的一般程序,将纤维素(1.19 g)溶于22.65 g的商品[EMIm] OAc中,根据XRF,其含有 0.463 wt%氯,只是该混合物在加热至80°C之前没有均化。

[0328] 向预热至80°C的该机械搅拌的稻草色溶液中滴加MSA(141 mg)和乙酸酐(3.76 g, 5 eq/AGU)的溶液(10分钟)。在添加结束时,该接触混合物变成暗褐色-黑色。将该接触溶液搅拌2.5小时,然后倒入H₂O中。所得固体通过过滤来分离,用H₂O充分洗涤,并在50°C、5mmHg下干燥过夜。这样获得了1.57 g的褐黑色CA粉末。分析显示,该CA具有2.21的DS,且Mw是42,206。

[0329] 本实施例显示,含有高水平卤素的[EMIm] OAc不是适合的纤维素酯化用溶剂。

[0330] 实施例25 - 纤维素在[BMIm]Cl和[BMIm]OAc 中的乙酰化。

[0331] 25A:

[0332] 将预先干燥的纤维素(13.2 g)和固体[BMIm]Cl (250.9 g, mp = 70°C)在玻璃罐中合并。将玻璃罐放置在预热的40°C真空烘箱中,并经3小时加热到80°C。将样品在真空和80°C下放置大约14小时,然后取出罐。将样品立即均化,获得纤维素的透明溶液。

[0333] 向100 mL 三颈圆底烧瓶内添加33.6g以上制备的纤维素溶液。将该烧瓶置于预热的80°C油浴中,并施加真空(7-8 mm Hg)。然后将该溶液在80°C和真空下搅拌21小时。然后将该纤维素溶液冷却至38°C;由于溶液粘度,该温度不能进一步降低。经7分钟滴加乙酸酐(5.3 g, 5 eq/AGU)。然后将该接触混合物在32-35°C下搅拌2小时,然后除去少量的溶液,并倒入MeOH中,导致乙酸纤维素的沉淀。然后将剩余接触混合物加热至50°C,并在该温度下保持1.6小时,然后除去少量溶液,其倒入MeOH中,以沉淀出乙酸纤维素。然后将剩余接触混合物加热至80°C,并在该温度下保持1.5小时,然后使溶液冷却,并添加60 mL的MeOH,以沉淀出乙酸纤维素。所有三种样品用MeOH充分洗涤,然后在50°C、5mmHg下干燥过夜。

[0334] 25B:

[0335] 向100 mL 三颈圆底烧瓶内添加31.3g以上制备的纤维素溶液。按照如以上反应中使用的相同一般操作规程,只是在冷却至38°C之前将Zn(OAc)₂ (0.05 eq/AGU)加入到纤维素溶液中。

[0336] 25C:

[0337] 向100 mL 三颈圆底烧瓶内添加27.41 g的低硫[BMIm] OAc液体(参见实施例16)和1.44 g的纤维素。将烧瓶置于预热的80°C油浴中,并将该混合物在2mm Hg真空下搅拌过夜(大约14小时)。

[0338] 在将该溶液冷却至室温(25.1°C)之后,将Ac₂O(5 eq/AGU)滴加到该纤维素溶液中(25分钟添加)。将该接触混合物在室温下搅拌1.8小时,然后除去小部分的溶液,其倒入MeOH中,以沉淀出乙酸纤维素。将剩余接触混合物加热至50°C,并在该温度下保持1.5小时,然后除去小部分的溶液,其倒入MeOH中,以沉淀出乙酸纤维素。将剩余的接触混合物加热至80°C,并在该温度下保持2.5小时,然后冷却,倒入MeOH中。所有三种样品用MeOH充分洗涤,

然后在50℃、5mmHg下干燥过夜。

[0339] 25D:

[0340] 向100 mL 三颈圆底烧瓶内添加25.55 g的低硫[BMIm] OAc液体(参见实施例16)和1.35 g的纤维素。将烧瓶置于预热的80℃油浴中,并将该混合物在2mm Hg真空下搅拌过夜(大约14小时)。按照如以上反应中使用的相同一般操作规程,只是在冷却至室温之前将Zn(OAc)₂ (0.05 eq/AGU)加入到纤维素溶液中。

[0341] 以下在表7中总结了由这4个对比反应(25A-25D)分离的乙酸纤维素的分析。

[0342] 表7

[0343] 在[BMIm]Cl或[BMIm]OAc中制备的CA的物理性能

条目	溶剂	催化剂	DS	Mn	Mw	Mz
25A-RT	[BMIm]Cl	无	0.57	7753	16777	32019
25A-50℃	[BMIm]Cl	无	1.42	9892	19083	33019
25A-80℃	[BMIm]Cl	无	2.27	11639	21116	34138
25B-RT	[BMIm]Cl	Zn(OAc) ₂	1.77	8921	19468	36447
25B-50℃	[BMIm]Cl	Zn(OAc) ₂	2.32	7652	18849	38367
25B-80℃	[BMIm]Cl	Zn(OAc) ₂	2.75	7149	18964	38799
25C-RT	[BMIm]OAc	无	1.17	7039	41534	118265
25C-50℃	[BMIm]OAc	无	1.17	7839	45116	136055
25C-80℃	[BMIm]OAc	无	1.17	7943	48559	165491
25D-RT	[BMIm]OAc	Zn(OAc) ₂	2.27	8478	47730	125440
25D-50℃	[BMIm]OAc	Zn(OAc) ₂	2.30	11017	53181	136619
25D-80℃	[BMIm]OAc	Zn(OAc) ₂	2.34	12096	56469	141568

[0344] 该对比例说明了许多要点。在[BMIm]Cl的情况下,乙酸纤维素的DS随各接触时间-温度从0.57增加到2.27。用[BMIm]Cl + Zn(OAc)₂发现了相同的趋势,不同的是,由于Zn(OAc)₂起着催化剂的作用,在各接触时间-温度下的DS是更高的。在[BMIm]OAc的情况下,有或者没有Zn(OAc)₂,伴随增加的接触时间-温度,DS与在室温下用获得的DS没有显著变化;总DS由于Zn(OAc)₂的作用而显著增加。该出乎意料的发现指示,溶于[BMIm]OAc的纤维素的乙酰化在较低的温度下要比在溶于[BMIm]Cl的纤维素的乙酰化中观察到的速度快得多。还应该指出的是,过渡金属如Zn在催化或促进溶于离子液体的纤维素的酰化中是非常有效的。最后,还应该指出的是,通过溶于[BMIm]OAc的纤维素的乙酰化获得的乙酸纤维素的分子量显著大于纤维素溶于[BMIm]Cl时获得的分子量。

[0346] 实施例26-混合纤维素酯的制备。

[0347] 以下一般程序用来制备纤维素混合酯。向100 mL 三颈圆底烧瓶内添加所需量的1-丁基-3-甲基咪唑鎓羧酸盐。在室温下搅拌的同时,将5 wt%纤维素慢慢地加入到离子液体中。在将纤维素分散在离子液体中之后,将烧瓶置于真空(2-5mmHg)下,并将该接触混合

物加热至80℃。然后将该接触溶液搅拌大约2小时,然后添加0.1 eq/AGU的Zn(OAc)₂。将该接触溶液搅拌大约30分钟,然后将该溶液冷却至室温,并放置过夜(大约14小时)。

[0348] 将该接触溶液在N₂下放置,然后滴加5 eq/AGU的所需羧酸酐。当添加完成时,该烧瓶处于预热的40℃油浴中。将该接触混合物搅拌5小时,然后使溶液冷却,并倒入MeOH中。所得固体通过过滤来分离,用MeOH充分洗涤,并在真空中(50℃、5mmHg)干燥。该产物通过¹H NMR来表征,结果在以下表8中总结。

[0349] 表8

[0350] 在不同烷基咪唑鎓羧酸盐中制备的纤维素酯

[0351]

条目	离子液体	酸酐	DS _总	DS _{Ac}	DS _{Pr}	DS _{Bu}
1	[BMIm]OAc	Bu ₂ O	2.40	2.43	-	0.45
2	[BMIm]OBu	Ac ₂ O	2.43	2.30	-	0.70
3	[BMIm]OPr	Bu ₂ O	2.52	-	1.95	1.05

[0352] 注意,在以上表8中,为了对比的目的,各取代基的DS已经被标准化为3.0。如本实施例所说明的,当将纤维素溶于烷基咪唑鎓羧酸盐并与不同于离子液体的阴离子的羧酸酐接触时,该产物是纤维素混合酯。即,该纤维素取代基来自所添加的酸酐和烷基咪唑鎓羧酸盐。实际上,该烷基咪唑鎓羧酸盐起着酰基给体的作用。

[0353] 实施例27-羧酸的去除。

[0354] 向装有原位红外探针的4容器Multimax高压反应器的每一个容器中添加预先干燥的[BMIm] OAc、以离子液体为基准计的1摩尔当量的乙酸、以乙酸为基准计的不同摩尔量的MeOH和任选的催化剂(2 mol%)。经3分钟,将每一容器中的压力增加到5巴,然后经25分钟时间,将接触温度升高至140℃。然后将该接触混合物在140℃下保持10-15小时,各容器中的反应通过红外光谱分析来监测。经30分钟将容器冷却至25℃。然后,将各容器的内容物在真空中浓缩以除去所有挥发性组分,之后通过质子NMR分析各样品。图16示出了通过红外光谱分析测定的wt%乙酸与时间的关系曲线;乙酸的最终浓度通过¹H NMR来证明。图16显示,在所有情况下,该反应在9-10小时内完成。影响反应的速率和延续(extend)的最重要因素是MeOH的摩尔当量的数量。在[BMIm] OAc中保留的wt%乙酸为7.4 wt%到2.2 wt%。

[0355] 用典型的蒸馏技术,极难获得以羧基化离子液体为基准计的在1摩尔当量以下的过度羧酸浓度。在乙酸在[BMIm]OAc中的情况下,这对应于大约23 wt%乙酸。本实施例显示,通过将乙酸转化为更加容易除去的乙酸甲酯,残留乙酸的量能够减低至明显在23wt%以下。所除去的乙酸的量将取决于初始存在的乙酸量、MeOH的浓度、接触时间和接触温度。如本实施例中所示,不需要去除全部的残留羧酸;在许多情况下,希望具有残留羧酸。

[0356] 实施例28-纤维素在离子液体中的溶解性。

[0357] 将在2盎斯罐中的含有不同量的乙酸的1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐的样品在80℃±5℃、约3mm Hg下干燥过夜(大约14小时)。实施例28-1到28-5通过实施例27的方法来制备。实施例28-6到28-8通过将已知量的乙酸加入到纯净[BMIm]OAc中来制备(表)。将纤维素(5 wt%,DP335)加入到各[BMIm] OAc样品中,并将各样品简短地均化。将各样品转移到微波反应容器中,然后用气密盖将该容器盖上,然后放入48池微波转子(cell microwave rotor)中。将该转子放入Anton Paar Synthos 3000微波装置中,并使用3分钟升温(ramp)

将纤维素-[BMIm]OAc混合物加热至100℃,保持10分钟,然后使用3分钟升温加热至120℃,再保持5分钟。各容器的检查指示,各实施例中的纤维素溶解在[BMIm] OAc中。

[0358] 表9

[0359] 纤维素在[BMIm] OAc中的溶解性

实施例	wt% HOAc	IL (g)	可溶
28-1	2.2	6.16	是
28-2	2.8	8.78	是
28-3	5.8	8.48	是
[0360] 28-4	6.6	8.48	是
28-5	7.4	8.15	是
28-6	10.0	10.23	是
28-7	12.5	10.26	是
28-8	14.5	10.18	是

[0361] 本实施例表明,离子液体中的过量残留羧酸能够通过实施例27的方法减低,且再循环离子液体能够用来溶解纤维素,使得该溶液能够用于制备纤维素酯。本实施例还显示,纤维素能够溶于含有高达约15 wt%羧酸的离子液体中。

[0362] 实施例29-离子液体的再循环。

[0363] 向500 mL平底锅内添加299.7 g的[BMIm]OAc。将四颈顶部置于该锅上,并在该锅上装配N₂/真空入口、React IR 4000金刚石尖端的IR探针、热电偶,并且用于机械搅拌。将锅内内容物置于真空下(大约4.5 mm Hg),并使用油浴加热至80℃。从[BMIm]OAc中除去水,随后进行红外光谱分析(图17)。在约16小时后,移走油浴,将锅内内容物冷却至室温。

[0364] 向该离子液体中添加3.77 g的Zn(OAc)₂。将该混合物搅拌约75分钟,以使Zn(OAc)₂溶解,然后经26分钟缓慢添加33.3 g (10 wt%)的预先干燥的纤维素(DP大约335)。将该混合物在室温下搅拌大约4小时,此时,在半透明溶液中没有见到颗粒或纤维;红外光谱分析指示,所有纤维素被溶解(图18)。将该溶液加热至80℃。到温度达到60℃时,该半透明的溶液是完全透明的。在达到80℃之后,将溶液冷却至室温。

[0365] 经70分钟向该纤维素-[BMIm]OAc溶液中滴加104.9 g的Ac₂O (5当量)。在Ac₂O添加过程中,接触温度从21.4℃的初始值增加到44.7℃的最大值。红外光谱分析指示,Ac₂O几乎与其添加速度一样快地被消耗(图19)。当添加了所有Ac₂O时,接触温度立即开始下降,接触混合物从流动的液体变成片状凝胶。继续搅拌另外3.5小时,但根据红外光谱分析,没有观察到变化。

[0366] 然后在搅拌的同时将该凝胶加入到800 mL的MeOH中,导致了白色粉末的沉淀。在通过过滤分离之后,固体然后用大约800 mL份的MeOH洗涤三次,然后用大约900 mL的含有11 wt%的35 wt% H₂O₂的MeOH洗涤一次。然后将固体在40℃、3mmHg下干燥,获得60.4 g的白色固体。质子NMR和GPC分析显示,固体是具有58,725的M_w的三乙酸纤维素(DS = 3.0)。该三

乙酸纤维素 (13.6 wt%) 在 90/10 CH₂Cl₂/MeOH 中完全可溶, 由此能够浇铸透明的膜。这种膜可用于制造液晶显示器和照相软片底片。

[0367] 将由三乙酸纤维素分离获得的沉淀和洗涤液在真空中在 50℃ 下浓缩, 直到真空下降至约 3mmHg, 这获得了 376.6 g 的液体。质子 NMR 显示, 该液体是含有大约 17 wt% 过量乙酸的 [BMIm]OAc。向 1.8 L 高压釜中添加 376.8 g 的回收 [BMIm]OAc 与 483.8 g 的 MeOH。用 N₂ 将高压釜中的压力调节到 100 psi, 然后将容器内容物加热至 140℃ 并保持 9 小时。在冷却到室温之后, 在真空中脱除挥发性组分, 获得 299.8 g 的液体。质子 NMR 显示, 该液体是含有 2.6 wt% 过量乙酸的 [BMIm]OAc。当用水含量校正初始的 [BMIm]OAc 的重量时, 再循环 [BMIm]OAc 的量对应于 100% 回收率。

[0368] 本实施例显示, 三乙酸纤维素可以快速由溶于离子液体的纤维素制备。本实施例还显示, 过量羧酸可以从离子液体中除去, 且再循环离子液体能够以高收率回收。再循环离子液体因此能用来溶解纤维素, 使得该溶液能够再次用于制备纤维素酯。

[0369] 实施例 30-用于形成羧基化离子液体的阴离子交换。

[0370] 向含有小的磁力搅拌棒的瓶内添加 4.2 g 的 [BMIm] 甲酸盐。将 iC10 金刚石尖端的 IR 探针插入到瓶内, 使得该反应能够通过红外光谱分析就地监测。向 [BMIm] 甲酸盐中一次性添加 0.5 当量的 Ac₂O。如图 20 和 21 所示, 50% 的 [BMIm] 甲酸盐立即转化为 [BMIm]OAc。收集附加的光谱, 以使该系统稳定, 然后一次性添加另外 0.5eq 的 Ac₂O。红外光谱分析指示, 剩余 [BMIm] 甲酸盐立即转化为 [BMIm]OAc。

[0371] 本实施例显示, 通过添加 Ac₂O, [BMIm] 甲酸盐快速地转化为 [BMIm]OAc。反应速率是快速的, 以致 [BMIm] 甲酸盐能够用 Ac₂O 滴定, 直到无气体放出。

[0372] 实施例 31-MeOH 在阴离子交换中的效应。

[0373] 向含有小的磁力搅拌棒的瓶内添加 3.15 g 的 [BMIm] 甲酸盐。将 iC10 金刚石尖端的 IR 探针插入到瓶内, 使得该反应能够通过红外光谱分析就地监测。向 [BMIm] 甲酸盐中添加 2 当量的 MeOH。在系统热稳定化之后, 将 1 当量的 Ac₂O 一次性加入到 [BMIm] 甲酸盐中。如图 22 和 23 所示, 红外光谱分析指示, [BMIm] 甲酸盐立即转化为 [BMIm]OAc。

[0374] 本实施例显示, [BMIm] 甲酸盐与 Ac₂O 形成 [BMIm]OAc 的反应比 Ac₂O 与 MeOH 形成 MeOAc 的反应要快得多。因此, 在将 [BMIm] 甲酸盐转化为 [BMIm]OAc 之前, 不必要从 [BMIm] 甲酸盐中除去 MeOH。

[0375] 实施例 32-水改性和 MSA 的效应。

[0376] 在配备两个提供了 5 个端口的双颈适配器的三颈 250 mL 圆底烧瓶中安装机械搅拌装置、iC10 金刚石尖端的 IR 探针和 N₂/真空入口。向该烧瓶内添加 62.37 g 的 1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐。

[0377] 向 5.06 g (7.5 wt%) 的纤维素 (DP 大约 335) 中添加 20.68 g 的水。在手工混合后, 将该纤维素在 60℃ 下在水中放置 65 分钟, 然后过滤, 这获得了 10.78 g 的湿纤维素滤饼。然后按小份将水润湿的纤维素添加到 [BMIm]OAc 中 (5 分钟添加)。在 5 分钟内, 纤维素被充分分散在离子液体中 (可见少许小的结块)。将该混合物搅拌 7 分钟, 然后将预热的 80℃ 油浴提升至烧瓶。然后将混合物搅拌 28 分钟 (从目测来看, 几乎所有纤维素被溶解), 之后借助放气阀将烧瓶内容物缓慢置于真空下 (图 24)。在 1.5 小时后, 真空是 1.9 mm Hg。然后将该透明混合物在真空和 80℃ 下搅拌过夜。

[0378] 从纤维素添加时间点起15小时45分钟,使该透明溶液冷却到室温,然后滴加12.11 g (3.8当量)的Ac₂O和600 mg的MSA的混合物(28分钟添加)。在Ac₂O添加过程中达到的最高温度是46℃。在Ac₂O添加结束之后8分钟,将预热的50℃油浴提升至烧瓶。将该混合物搅拌16分钟,之后将1.46 g水缓慢地添加到该溶液中(2分钟添加)。然后将该溶液搅拌17分钟,之后添加另外0.47g的水。然后将该溶液搅拌5小时9分钟,然后将该溶液冷却至室温。在整个接触期间通过取6-10g等份的反应混合物并在100mL MeOH中沉淀,对反应进行取样。来自各等份样品的固体用100mL份的MeOH洗涤一次,然后用100 mL含有8 wt%的35wt% H₂O₂的MeOH洗涤两次。然后将样品在60℃、5mm Hg下干燥过夜。

[0379] 本实施例说明了这里使用的方法的许多益处。从图24可以看出,水润湿的纤维素能够容易地溶于羧基化离子液体中,即使当大量的水仍然保留在离子液体中时。如图25所示,该纤维素在羧基化离子液体中的酰化的反应速率是非常快速的;一直没有观察到大的Ac₂O的浓度,指示Ac₂O的消耗与其添加一样快。快的反应速率能够导致与在其它离子液体中观察到的非常不同的单体分布。例如,图26比较了连接于由溶于[BMIIm]OAc (上谱)和溶于[BMIIm]Cl (下谱)的纤维素制备的乙酸纤维素(DS = 2.56)的葡萄糖酐环的质子的质子共振。上谱中的主要共振集中在对应于三取代的单体的5.04,5.62,4.59,4.29,4.04,3.73和3.69附近。在下谱中,相对于其它类型的单体共振,这些共振要少得多。该发现是重要的,因为快的反应速率提供了制备具有不同水平的嵌段链段的有规纤维素酯共聚物的方式。嵌段链段的长度和尺寸将取决于纤维素的混合、预先水处理或无水处理、催化剂的浓度和类型、接触温度等因素。如图24所示,在添加水之前取得了三种样品。这三种样品的DS为2.48-2.56,且在丙酮中为10 wt%,它们是可溶的,获得了轻度浑浊的溶液(溶解性评级2)。相反,在添加水之后取得的两种样品(DS大约2.52)在丙酮中是不溶的(溶解性评级6)。图27比较了由添加水之前和之后的溶于[BMIIm] OAc的纤维素制备的乙酸纤维素的环质子共振。上谱对应于添加水之后的乙酸纤维素(DS = 2.53),而下谱对应于添加水之前的乙酸纤维素(DS = 2.56)。在这两个谱之间的差别与共聚物中的不同单体组成一致。

[0380] 实施例33-三乙酸纤维素的制备。

[0381] 向装有机械搅拌装置和N₂/真空入口的三颈100 mL圆底烧瓶内添加34.63 g的1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐。在快速搅拌的同时,添加6.11 g (15 wt%)的干燥纤维素粉(DP约335)。将该烧瓶置于90℃油浴中,并将该混合物搅拌10分钟,之后施加真空(2 mm Hg)。在50分钟后,将该油浴温度升高到100℃。在2小时25分钟之后,关掉油浴,让该溶液在真空中静置过夜。

[0382] 向该纤维素溶液中滴加731 mg的MSA和19.24 g (5当量)的Ac₂O混合物。最初,将该溶液缓慢地搅拌,使得该溶液不在搅拌轴周围成束。随着Ac₂O添加,该溶液粘度下降;在添加大约5mL之后,该溶液容易搅拌,且搅拌速率增加。在添加过程中,溶液粘度不增加,直到添加最后几滴Ac₂O(40分钟添加)才观察到局部化的凝胶。在此时,整个接触混合物突然胶化。在添加结束时,接触温度从24.1℃升高至47.5℃。在添加过程中,溶液的颜色具有很小的变化。在反应胶化之后,用刮勺除去11.54 g的反应混合物,和固体通过在MeOH中沉淀来获得(样品1)。然后将含有剩余反应混合物的烧瓶放入到预热50℃的油浴中。在50℃下20分钟之后,没有凝胶变软的证据。因此,将凝胶冷却到室温,将50mL的MeOH添加到该烧瓶内。然后将烧瓶内容物倒入400 mL的MeOH中,获得了白色沉淀物(样品2)。两种级分通过将初始

浆料搅拌大约1小时来加工,然后通过过滤来分离该固体。该固体通过溶解在300 mL的MeOH中并将该浆料搅拌约1小时来洗涤,然后通过过滤来分离该固体。将该固体两次溶解在300 mL的12/1 MeOH/35% H₂O₂中,并将该浆料搅拌约1小时,然后通过过滤来分离固体。然后将固体在50℃、约20mm Hg下干燥过夜。

[0383] 样品1和2的总产出是10.2 g的白色固体。¹H NMR的分析显示,样品1和2是相同,且它们是具有3.0的DS的三乙酸纤维素。根据GPC,两种样品具有大约54,000的M_w。

[0384] 本实施例显示,三乙酸纤维素可以快速由溶于[EMIm] OAc的纤维素制备。三乙酸纤维素能够用于制备在液晶显示器和照相软片片基(photographic film base)中使用的膜。

[0385] 实施例34-不混溶的助溶剂(对IL粘度的效应)。

[0386] 向装有机械搅拌装置和N₂/真空入口的三颈50 mL圆底烧瓶内添加20.03 g的1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐。在快速搅拌的同时,添加1.05 g的干燥纤维素粉末(DP约335)。将该烧瓶置于真空(2mm Hg)下,并放入预热至90℃的油浴中。在1小时45分钟之后,将油浴温度升高至100℃,并搅拌另外55分钟(2小时40分钟总接触时间),然后在真空下的同时使该溶液冷却至环境温度。

[0387] 向该纤维素溶液中添加20 mL的乙酸甲酯,获得双相反应混合物。在快速搅拌的同时,滴加131mg的MSA和4.63 g的Ac₂O的混合物(10分钟)。接触温度从23.3℃升高至35.4℃,在添加结束时,该接触混合物为单相,该单相的粘度比初始纤维素-[EMIm]OAc溶液的粘度要低得多。在开始添加之后25分钟,将烧瓶置于预热50℃油浴中。将该接触混合物在50℃下搅拌2小时,之后经50分钟将该接触混合物冷却至环境温度。将产物在350 mL的MeOH中沉淀,并将该浆料搅拌约1小时,然后通过过滤来分离固体。通过将固体溶解在300 mL的MeOH中并将所得浆料搅拌约1小时来进行洗涤,然后通过过滤来分离该固体。将该固体两次溶解在300 mL的12/1 MeOH/35% H₂O₂中,并将该浆料搅拌约1小时,然后通过过滤来分离该固体。然后将该固体在50℃、约20 mm Hg下干燥过夜,获得1.68 g的白色固体。¹H NMR分析显示,该固体是具有2.67的DS的乙酸纤维素。GPC分析指示,该乙酸纤维素具有51,428的M_w和4.08的M_w/M_n。

[0388] 本实施例显示,离子液体中的纤维素溶液能够与不混溶的不混溶的或微溶的助溶剂接触,而不引起纤维素的沉淀。在与酰化剂接触时,该纤维素被酯化,改变了现在的纤维素酯-离子液体溶液与先前不混溶的助溶剂的溶解性,使得该接触混合物变成单一相。所得单相的溶液粘度比初始纤维素-离子液体溶液低得多。该发现是重要的,因为能够使用此前高粘性的纤维素溶液来制备纤维素酯,同时仍然维持混合和加工该溶液的能力。该发现也提供了在较低的接触温度下加工高粘性的纤维素-离子液体溶液的方法。该纤维素酯产物可以通过传统方法从新的单相中分离。该纤维素酯产物具有所希望的取代度、分子量和在溶剂如丙酮中的溶解度,并且在用增塑剂如邻苯二甲酸二乙酯等增塑时,能够容易地进行熔体加工。

[0389] 实施例35-不混溶的助溶剂(双相-单相)。

[0390] 给含有28.84 g的在[BMIIm]Cl中的5 wt%纤维素溶液的三颈100 mL圆底烧瓶内装配机械搅拌装置和N₂/真空入口。将烧瓶置于预热的80℃油浴中,并将该烧瓶内容物置于真空(约7mmHg)下2小时。向该溶液中添加用4A分子筛预先干燥的25mL甲乙酮,获得两个界限

分明的相。在强力搅拌的同时,向该双相混合物中添加4.54 g的 Ac_2O 。在大约75分钟后,该接触混合物似乎是均匀的。在 2.5小时后,将该接触混合物冷却至室温。即使当将少量的水和甲乙酮添加到该均匀的混合物中时,也没有发生相分离。产物通过将该接触混合物添加到200 mL的MeOH中,随后通过过滤分离固体来进行分离。该固体用MeOH洗涤两次,并用水洗涤三次,之后将其在50°C、约5mmHg下干燥。 ^1H NMR和GPC分析揭示,该产物是具有2.11的DS和50,157的Mw的乙酸纤维素。

[0391] 本实施例显示,离子液体如[BMI_m]Cl中的纤维素溶液能够与不混溶的或微溶的助溶剂例如甲乙酮接触,而不引起纤维素的沉淀。经与酰化剂接触,该纤维素被酯化,改变了现在的纤维素酯-离子液体溶液与先前不混溶的助溶剂的溶解性,使得该接触混合物变成单相,由此通过用醇沉淀能够分离出纤维素酯。

[0392] 实施例36-由溶于离子液体的纤维素制备的纤维素酯的颜色测定。

[0393] 在溶于离子液体中的纤维素的酯化过程中的显色(color development)取决于许多因素。这些因子包括用于溶解该纤维素的离子液体的类型,在该离子液体中含有的杂质,纤维素类型,二元组分的存在或缺乏(参见实施例3),纤维素溶解接触时间和温度,酯化接触时间和温度。了解在颜色形成中牵涉的这些因素和机制是防止颜色形成的最佳方式。即使在按照最佳做法时,仍然经常获得了有色的产物。因此,消除颜色或将颜色减到最小的方法是非常重要的。在这方面,我们已经发现,我们可以通过在溶于离子液体中的同时或者在将纤维素酯从离子液体中分离之后让纤维素酯与漂白剂接触来将颜色减至最小。

[0394] 在溶于离子液体的同时漂白纤维素酯的一般方法的实例:向溶于[BMI_m]Cl中的7.5 wt%的纤维素溶液中添加2.9当量 Ac_2O 和0.1当量MSA的混合物。在65分钟之后,原位IR指示,反应完成。向该溶液中添加漂白剂(在这种情况下,0.75 wt%的溶于MeOH的2.25 wt% KMnO_4 溶液)。将该混合物搅拌2小时,然后通过在水中沉淀来分离纤维素酯,用水洗涤,再干燥。漂白剂的浓度和漂白接触时间取决于特定方法。

[0395] 在从离子液体中分离之后漂白纤维素酯的一般方法的实例:在完全反应之后,通过非溶剂如水或醇中沉淀,将纤维素酯从离子液体中分离出。从纤维素酯中分离出液体,任选地,该纤维素酯可以进一步洗涤,然后让固体产物与漂白剂接触(例如35wt% H_2O_2 水溶液)。该方法的具体例子可以在实施例33和34中找到。漂白剂的浓度、漂白周期的数目和漂白接触时间取决于特定方法。

[0396] 表10中提供了漂白之前和之后的纤维素酯溶液的 L^* 、 a^* 、 b^* 和 E^* 值。比较条目1-3与条目4-6(无漂白),显然,与阴离子为卤素相比,离子液体的阴离子为羧酸根时在纤维素酯化过程中产生了更多的颜色。当该阴离子是卤素时,在无漂白的情况下, L^* 和 E^* 分别为93.6-97.7和19.1-11.5(条目1-3)。在从离子液体中分离纤维素酯之后用 H_2O_2 漂白提高了 a^* 且减低了 b^* ,导致颜色的改进,这反映在较低的 E^* 值(条目7和8)上。在溶于离子液体时漂白该纤维素酯获得了类似的颜色改进(条目9)。在这种情况下, L^* 和 a^* 提高,而 b^* 降低,获得了4.85的 E^* 值。当该阴离子是羧酸根时,在无漂白的情况下, L^* 和 E^* 分别为46.6-74.5和108.6-89.9(条目4-6)。在从离子液体中分离纤维素酯之后用 H_2O_2 漂白导致了颜色的显著改进。 L^* 提高,而 a^* 和 b^* 降低,获得了0.9-11.2的 E^* 值(条目10-16)。

[0397] 表10. 漂白之前和之后的纤维素酯溶液的 L^* 、 a^* 、 b^* 和 E^* 值。

[0398]

条目	L*	a*	b*	E*	IL-BC	CE	漂泊
1	97.65	-2.24	11.07	11.54	[BMIm]Cl-MSA	CA	无
2	94.28	-1.85	17.83	18.83	[BMIm]Cl-MSA	CA	无
3	93.56	-1.74	17.84	19.06	[BMIm]Cl-MSA	CA	无
4	46.56	41.45	77.89	103.19	[BMIm]OAc-MSA	CA	无
5	50.35	35.44	89.8	108.59	[BMIm]OAc	CA	无
6	74.52	12.66	85.28	89.91	[BMIm]OAc	CAP	无
7	96.89	-1.44	10.10	10.68	[BMIm]Cl-MSA	CA	H ₂ O ₂
8	98.24	-1.09	4.37	4.85	[BMIm]Cl-MSA	CA	H ₂ O ₂
9	98.37	-1.04	5.69	6.02	[BMIm]Cl-MSA	CA	KMnO ₄
10	98.43	-3.00	10.72	11.24	[EMIm]OAc	CA	H ₂ O ₂
11	98.10	-3.06	10.34	10.95	[BMIm]OAc	CA	H ₂ O ₂
12	98.44	-1.51	5.87	6.27	[BMIm]OBu	CAB	H ₂ O ₂
13	97.91	-2.43	10.68	11.15	[EMIm]OAc-MSA	CA	H ₂ O ₂
14	99.44	0.00	0.58	0.87	[BMIm]OAc-Zn(OAc) ₂	CA	H ₂ O ₂
15	99.02	0.05	1.63	1.94	[BMIm]OAc-Zn(OAc) ₂	CA	H ₂ O ₂
16	99.32	-0.48	1.98	2.16	[BMIm]OPr-MSA	CP	H ₂ O ₂

[0399] 本实施例说明,在溶于离子液体中的同时或者在将纤维素酯从离子液体中分离之后,让纤维素酯与漂白剂接触能够导致非常显著的颜色改进。

[0400] 实施例37-溶于含有可混溶的助溶剂的离子液体的纤维素溶液的粘度。

[0401] 溶于含有不同水平乙酸的[BMIm] Cl的纤维素溶液通过下列一般程序制备:向装有机械搅拌装置和N₂/真空入口的三颈50mL圆底烧瓶内添加[BMIm] Cl。将烧瓶内容物加热至80℃,并在真空下放置(0.8 mm Hg)。在1.7小时后,将5 wt%乙酸加入到[BMIm] Cl中,之后使该溶液冷却至室温。将纤维素(5 wt%)加入到该溶液中,之后将混合物加热至80℃。将该混合物搅拌,直到获得均一溶液(约80分钟),然后将溶液冷却至室温。

[0402] 图28比较了在25℃、50℃、75℃、100℃下不包含乙酸、包含5 wt%乙酸和包含10 wt%乙酸的纤维素溶液的粘度。在所有温度下,纤维素-[BMIm]Cl-5 wt%乙酸溶液的粘度显著低于纤维素-[BMIm]Cl的粘度。例如,在25℃和0.2 rad/sec下,纤维素-[BMIm]Cl-5wt%乙酸溶液的粘度为466泊,而纤维素-[BMIm]Cl溶液的粘度为44,660泊。比较25℃下的纤维素-[BMIm]Cl-10 wt%乙酸溶液与纤维素-[BMIm] Cl-5wt%乙酸和纤维素-[BMIm]Cl溶液的粘度,显然,纤维素的-[BMIm]Cl-10 wt%乙酸溶液的粘度低于纤维素-[BMIm] Cl溶液的粘度,但大于纤维素-[BMIm]Cl-5 wt%乙酸溶液的粘度。在25℃和0.2 rad/sec下,纤维素-[BMIm]Cl-10 wt%乙酸、纤维素-[BMIm]Cl-5 wt%乙酸以及纤维素-[BMIm] Cl溶液的粘度分别是22,470、466和 44,660泊。随着温度升高,在纤维素-[BMIm]Cl-10 wt%乙酸和纤维素-[BMIm]Cl溶液之间的粘度差减小,所观察到的粘度取决于剪切速率。

[0403] 本实施例显示,纤维素-离子液体溶液的粘度可以通过将可混溶的助溶剂例如羧

酸添加到该溶液中而急剧改变。粘度随可混溶的助溶剂增加而降低,达到最小值之后,在添加附加助溶剂时再次增高。

[0404] 实施例38-溶于含有不混溶的助溶剂的离子液体的纤维素溶液的粘度。

[0405] 为了确定与初始纤维素-离子液体溶液形成两层的不混溶的助溶剂对溶液粘度的影响,有必要在进行粘度测量之前将纤维素转化为纤维素酯。

[0406] 向装有机械搅拌装置和N₂/真空入口的三颈100 mL圆底烧瓶内添加33.18 g的氯化1-丁基-3-甲基咪唑鎓。在快速搅拌的同时,添加1.75 g的干燥纤维素(5 wt%)。将该烧瓶置于真空(2mm Hg)下,并放入预热至80℃的油浴中。在油浴中30分钟后,所有纤维素被溶解。关掉油浴和搅拌,将该溶液在真空下放置过夜。

[0407] 向该纤维素溶液中添加30 mL的甲乙酮,获得两相反应混合物。在快速搅拌同时,滴加104 mg的MSA和5.51 g的Ac₂O的混合物(3分钟)。在添加结束时,反应混合物是两个相。在从添加开始起搅拌约70分钟之后,反应混合物是单相;该相的粘度比初始纤维素溶液的粘度要低得多。继续搅拌另外150分钟,然后取10.9g溶液进行粘度测量。然后将剩余溶液冷却到室温,产物通过在350 mL的MeOH中沉淀来分离。将该浆料搅拌大约1小时,然后通过过滤分离出固体。该固体用250 mL的MeOH洗涤4次。然后将固体在50℃、约5 mm Hg下干燥过夜,获得1.66 g的白色固体。分析显示,该固体是预期的乙酸纤维素。以相同方式进行第二次反应,只是省略助溶剂。再次,刚好在乙酸纤维素沉淀之前,取样品进行粘度测量。

[0408] 图29比较了在25℃下有和没有助溶剂的接触混合物的溶液粘度。助溶剂的引入显著减低了该溶液的粘度。例如在25℃和1 rad/sec下,引入甲乙酮获得了粘度为24.6泊的溶液,而没有甲乙酮的溶液的粘度为6392泊。

[0409] 实施例39-可混溶的助溶剂对反应速率和总DS的影响。

[0410] 给三颈100 mL圆底烧瓶装配提供了4个端口的双颈适配器、iC10金刚石尖端的IR探针、机械搅拌装置和N₂/真空入口。向该烧瓶中添加50.15 g的1-丁基-3-甲基咪唑鎓丙酸盐([BMIm] OPr)。在快速搅拌的同时,在室温下将纤维素(4.07 g, 7.5 wt%)加入到该[BMIm]OPr中。借助放气阀施加真空。在达到0.6 mm Hg后,将预热的80℃油浴提升至该烧瓶。在提升该油浴之后8分钟,获得了透明溶液。继续搅拌另外2.8小时,然后将该溶液冷却至室温,并在N₂下放置12小时。

[0411] 在室温下向该纤维素溶液中滴加丙酸酐(12.09 g, 3.7当量)和MSA(482 mg, 0.2当量)的混合物(20分钟)。在反应过程中,取等份样品,产物通过在200 mL MeOH中沉淀和过滤来进行分离。反应在添加结束之后20分钟完成。终止实验,剩余反应混合物如等份样品那样加工。来自各样品的固体用200 mL份MeOH洗涤3次,然后用250 mL的含有8 wt%的35 wt% H₂O₂的MeOH洗涤一次。该白色固体然后在60℃、5mmHg下干燥。

[0412] 按照相同的工序进行第二次实验。唯一差别是,该[BMIm] OPr含有11.9 wt%丙酸作为可混溶的助溶剂。

[0413] 图30示出了1212 cm⁻¹的波带的吸收率(丙酸酯和丙酸)与接触时间的关系曲线。图30中指示的DS对应于各实验中获得样品的DS值。相对于溶于[BMIm] OPr(无丙酸)的纤维素的反应,溶于[BMIm]OPr+ 11.9 wt%丙酸的纤维素的反应速率更慢,各样品的DS高于其它实验中的相应样品。因此,本实施例显示,除了影响溶液粘度以外,助溶剂还可以对反应速率和所获得的总DS具有显著影响。

[0414] 实施例40-溶于离子液体的纤维素通过该控制添加的酸酐进行区域选择性酯化。

[0415] 系列1:给含有溶于[BMI_m] Cl的4.9 g (7.5 wt%)的纤维素溶液的三颈100 mL圆底烧瓶装配机械搅拌装置、iC10金刚石尖端的IR探针和N₂/真空入口。将该烧瓶内容物加热至80℃,之后将5.9 g Pr₂O (1.5当量)和0.29 g MSA (0.1当量)的混合物加入到该纤维素溶液中(4分钟添加)。酸酐的消耗以及纤维素酯和羧酸的产生就地使用红外光谱分析来跟踪。在开始Pr₂O添加之后40分钟,将4.66 g的Ac₂O (1.5当量)加入到接触混合物中(2分钟添加)。将该接触混合物在80℃下搅拌另外2小时,然后添加1g的正丙醇,以便骤冷剩余的酸酐。在接触期间和接触期结束时,通过取6-10g接触混合物的等份样品对该接触混合物取样,通过在甲醇水溶液中沉淀来获得纤维素酯。将来自各等份样品的固体用甲醇水溶液洗涤4×,然后在60℃、5 mm Hg下干燥。

[0416] 图31是系列1的吸收率与时间的关系曲线,其举例说明了实验过程中纤维素(1756,1233,1212 cm⁻¹)的酯化,酸酐(1815 cm⁻¹)的消耗以及羧酸(1706 cm⁻¹)的共同产生。图31中所示的DS值通过质子核磁共振谱法来测定,对应于在接触期间除去样品。乙酰基甲基(集中在1.9 ppm附近)和丙酰基甲基(集中在1.0 ppm附近)共振的改变(图32)清楚地指示酰基取代基的有规分布。该发现是令人惊讶的,因为通过常规方法制备的纤维素酯典型地具有酰基取代基的无规分布。即,C₆、C₃和C₂葡萄糖酐单体的相对取代度接近1:1:1比率。

[0417] 系列2:按照系列1的一般程序,溶于[BMI_m] Cl的纤维素通过首先添加1.5当量Ac₂O和0.1当量MSA的混合物来酯化。在添加Ac₂O之后20分钟,将1.5当量Pr₂O加入到该接触混合物中。将该接触混合物在80℃下搅拌另外7小时。和系列1一样,在接触期间和接触期结束时,通过取6-10g接触混合物的等份样品,对接触混合物取样,通过在甲醇水溶液中沉淀来获得纤维素酯。质子NMR再次指示不同于系列1所获得的分布方式的酰基取代基的有规分布。

[0418] 系列3:按照系列1的一般程序,溶于[BMI_m] Cl的纤维素通过添加1.5当量Ac₂O、1.5当量Pr₂O和0.1当量MSA的混合物来酯化。接触时间是2小时5分钟。与系列1和2一样,在接触期间和接触期结束时,通过取6-10g接触混合物的等份样品,对该接触混合物取样,通过在甲醇水溶液中沉淀来获得纤维素酯。质子NMR再次指示不同于系列1和2所获得的分布方式的酰基取代基的有规分布。

[0419] 为了测定由不同酸酐添加顺序获得的RDS的差别,将来自各样品系列的选择的等份样品(各400mg)溶于吡啶中,并与对-硝基苯甲酰氯(1g)在70℃下接触大约23小时,然后沉淀,并用EtOH洗涤。该方法将纤维素乙酸丙酸酯转化为完全取代的纤维素乙酸丙酸对-硝基苯甲酸酯。这些样品然后通过碳13 NMR来分析,RDS能够通过羰基共振的积分来测定。对-硝基苯甲酸酯的位置指示乙酸丙酸纤维素中的羟基的位置。图33比较了具有类似DS的各系列的样品的¹³C NMR谱中的羰基区域;各样品的RDS在图中给出。

[0420] 各系列的RDS的检查显示,在所有情况下,反应性的顺序为 C₆>>C₃>C₂。例如,对于首先添加丙酸酯的系列1,RDS C₆ = 1.00、RDS C₃ = 0.89和RDS C₂ = 0.73。根据乙酸酯对比丙酸酯选择性,C₆的RDS_{Pr} 是 0.78且,C₆的RDS_{Ac} 是0.26。比较在C₃和C₂的乙酸酯对比丙酸酯的RDS,显然,在C₃ (0.50 对 0.39) 和C₂ (0.47对 0.26)的乙酸酯多于丙酸酯。即,酰基取代基的布置是区域选择性的,导致了富含6-丙酰基-2,3-二乙酰基纤维素的乙酸丙酸纤维素。在系列1中,丙酸羰基C₆/C₂ 和C₆/C₃ 比率是大的 (分别是2.0和3.0),丙酸羰基C₆/

C_3 *DS (2.8) 和 C_6/C_2 *DS (4.2) 值也是大的。在其中首先添加 Ac_2O 的系列2的情况下, $RDS_{C_6} = 1.00$, $RDS_{C_3} = 0.93$, $RDS_{C_2} = 0.86$ 。根据乙酸酯对比丙烯酸酯选择性, C_6 的 RDS_{Pr} 是 0.25, 而 C_6 的 RDS_{Ac} 是 0.75, 与系列1观察到的值相反。在系列2中, 乙酸羰基 C_6/C_2 和 C_6/C_2 比率是大的 (分别是1.5和2.0), 乙酸羰基 C_6/C_3 *DS (2.3) 和 C_6/C_2 *DS (3.1) 值也是大的。在其中 Ac_2O 和 Pr_2O 作为混合物添加的系列3的情况下, 仍然观察到了区域选择性; $RDS_{C_6} = 1.00$, $RDS_{C_3} = 0.68$, $RDS_{C_2} = 0.50$ 。根据乙酸酯对比丙烯酸酯选择性, C_6 的 RDS_{Pr} 是 0.56, 且 C_6 的 RDS_{Ac} 是 0.44。在 C_3 , 丙酸酯和乙酸酯的 RDS 是大致相等的。在 C_2 , RDS_{Pr} 是 0.20, 和 RDS_{Ac} 是 0.30。在系列3, 丙酸羰基 C_6/C_2 和 C_6/C_2 比率是大的 (分别是1.6和2.8), 丙酸羰基 C_6/C_3 *DS (1.7) 和 C_6/C_2 *DS (3.1) 值也是大的。

[0421] 纤维素酯中的取代基的区域选择性布置以类似于传统那个无规共聚物对嵌段共聚物的方式获得了具有不同物理性能的聚合物。例如, 图34示出了在系列1-3中制备的聚合物的DS与玻璃化转变温度 (T_g) 的关系曲线。在既定DS下, 系列1的 T_g 相对于系列2下移5°C。进而, 系列2的 T_g 相对于系列3下移5°C。即, 在恒定的DS下, 通过控制酰基取代基的布置, T_g 能够移动多达10°C。图35示出了相同系列1-3的 DS_{Pr} 与 T_g 的关系曲线。系列2和3的直线斜率是类似的, 是系列1的大约2倍。这意味着, 当丙酸酯取代基主要位于 C_6 时, DS_{Pr} 的小的变化将导致大的 T_g 变化。这说明, 这些新型纤维素酯组合物令人惊奇地导致了具有与普通纤维素酯不同的和新型的物理性能的聚合物, 这影响了其在许多应用中的使用。

[0422] 实施例41.-使用含有少量 ($DS \leq 0.2$) 第二酰基的纤维素酯的膜浇铸和膜光学测量。

[0423] 根据实施例1-3中的本发明的方法制备基本上6,3-和6,2-区域选择性取代的 (高 C_6 RDS , 实施例41.1-41.3) 的纤维素酯。从Eastman Chemical Company获得的商品 (对比例41.6和41.7) 纤维素酯通过在US 2009/0096962和US 2009/0050842中所述的一般程序来制备。对比例41.4和41.5如在US 2005/0192434中所述那样制备。实施例41.4和41.5的纤维素酯基本上是2,3-区域选择性取代的, 不同于本发明的实施例, 因为它们在 C_6 具有低 RDS , 而本发明的纤维素酯在 C_6 具有高 RDS 。测定每一种样品的环 RDS , 之后将膜浇铸, 测定膜光学性能。结果总结于表11中。

[0424] 表11. 通过本发明的方法制备的含有少量 ($DS \leq 0.2$) 第二酰基的纤维素酯与对比 (C) 纤维素酯的取代度、相对取代度和补偿膜的平面外延迟 (nm)

实 施 例	IL	DS	DS_{Pr}	DS_{Ac}	RDS_{C_6}	RDS_{C_3}	RDS_{C_2}	$R_m(589)$
41.1	[EMIm]OAc	2.81	0.00	2.81	1.00	0.86	0.95	-55.9
41.2	[BMIm]OPr	2.81	2.77	0.04	1.00	0.86	0.95	36.1
[0425] 41.3	[BMIm]OPr	1.68	1.65	0.03	0.85	0.42	0.41	-342.5
41.4	(C)	1.99	1.94	0.05	0.36	0.80	0.83	-80.2
41.5	(C)	1.53	1.48	0.05	0.24	0.63	0.66	-119.0
41.6	(C)	2.73	2.69	0.04	0.83	0.98	0.90	-29.2
41.7	(C)	1.93	1.77	0.16	0.56	0.71	0.66	-209.9

[0426] 实施例41.1和41.2基本上相同, 不同的是实施例41.1是乙酸纤维素, 而实施例

41.2是丙酸纤维素。如表11所示,与乙酸纤维素的 R_{th} (-56 nm)相比,丙酸纤维素具有更高的 R_{th} (+36 nm)。比较低DS 6,3-, 6,2-丙酸纤维素(实施例41.3, $DS = 1.68$, $C_6/C_3 = 2.0$, $C_6/C_2 = 2.1$, $DS \cdot C_6/C_3 = 3.4$, $DS \cdot C_6/C_2 = 3.5$)与两种丙酸2,3-纤维素(实施例41.4, $DS = 1.99$, $C_6/C_3 = 0.45$, $C_6/C_2 = 0.43$, $DS \cdot C_6/C_3 = 0.9$, $DS \cdot C_6/C_2 = 0.9$ 和实施例41.5, $DS = 1.53$, $C_6/C_3 = 0.38$, $C_6/C_2 = 0.36$, $DS \cdot C_6/C_3 = 0.6$, $DS \cdot C_6/C_2 = 0.6$)的 R_{th} 值,显然,6,3-, 6,2-丙酸纤维素提供了更负得多(much more negative)的 R_{th} 值(-343 nm 对比-80和-119 nm),即使该纤维素酯具有类似的DS值。类似地,实施例41.3的 R_{th} 值与实施例41.7的 R_{th} 值的比较($DS = 1.93$, $C_6/C_3 = 0.79$, $C_6/C_2 = 0.85$, $DS \cdot C_6/C_3 = 1.5$, $DS \cdot C_6/C_2 = 1.6$)揭示,区域选择性取代的丙酸纤维素具有更低的 R_{th} 值(-343 nm 对比-210 nm)。高DS区域选择性取代的丙酸纤维素(实施例41.2, $DS = 2.81$, $C_6/C_3 = 1.16$, $C_6/C_2 = 1.05$, $DS \cdot C_6/C_3 = 3.3$, $DS \cdot C_6/C_2 = 3.0$)的 R_{th} 值与高DS 普通丙酸纤维素e(实施例41.6, $DS = 2.73$, $C_6/C_3 = 0.85$, $C_6/C_2 = 0.92$, $DS \cdot C_6/C_3 = 2.3$, $DS \cdot C_6/C_2 = 2.3$)的 R_{th} 值的比较揭示,区域选择性取代的丙酸纤维素具有比普通丙酸纤维素(-29 nm)更高得多的 R_{th} (+36 nm)。

[0427] 本实施例说明了本发明的几个重要方面。如实施例41.1和41.2的对比所证明的,在同等的DS和取代型式下,与乙酸酯取代基相比,丙酸酯取代基更大程度提高了 R_{th} 。如所预计的那样,总羟基DS对 R_{th} 值具有重要的影响,不论取代型式如何。然而,本发明的区域选择性取代的纤维素酯相对于其它取代型式提供了更宽范围的 R_{th} 。在较低的DS范围下,相比于普通纤维素酯,区域选择性取代的纤维素酯的 R_{th} 具有更负得多(much more negative)值。在较高的DS范围下,相比于其它的纤维素酯,区域选择性取代的纤维素酯的 R_{th} 具有更小负值,甚至是正的。

[0428] 实施例42.-使用含有第二酰基的纤维素酯的膜浇铸和膜光学测量 ($DS \geq 0.2$)。

[0429] 区域选择性取代的乙酸丙酸纤维素(实施例42.1-42.6)根据实施例1-6中的本发明的方法(高 C_6 RDS)来制备。对比例42.7纤维素酯是通过在US 2009/0096962和US 2009/0050842中所述的一般程序制备的乙酸丙酸纤维素,并且可以从Eastman Chemical Company获得。测定各样品的环和羰基RDS,之后将膜浇铸,测定膜光学性能。表12 提供了环RDS对比 R_{th} ,表13提供了羰基 RDS对比 R_{th} ,而表14提供了 C_6/C_3 和 C_6/C_2 的丙酸酯和乙酸酯比率以及 $C_6/C_3 \cdot DS$ 和 $C_6/C_2 \cdot DS$ 。

[0430] 表12. 通过本发明的方法由溶于[BMI_m]Cl的纤维素制备的含有第二酰基($DS \geq 0.2$)的纤维素酯与对比(C)纤维素酯的取代度、相对取代度和补偿膜平面外延迟(nm)

[0431]

实施例	DS	DS _{Pr}	DS _{Ac}	RDS C ₆	RDS C ₃	RDS C ₂	R _{th} (589)
42.1	1.99	1.15	0.85	1.00	0.62	0.42	-109.5
42.2	2.14	0.90	1.24	1.00	0.69	0.48	-54.2
42.3	2.34	0.99	1.35	1.00	0.77	0.60	-137.2
42.4	2.61	1.41	1.20	1.00	0.89	0.73	-17.4
42.5	2.77	1.25	1.52	1.00	0.93	0.86	-33.7
42.6	2.17	1.10	1.07	1.00	0.68	0.50	-156.9
42.7 (C)	2.47	0.88	1.59	0.75	0.90	0.82	-161.7

[0432] 表13. 通过本发明的方法由溶于[BMI_m]Cl的纤维素制备的丙酸纤维素与对比(C)纤维素酯的取代度、羰基碳相对取代度和补偿膜平面外延迟(nm)

[0433]

实施例	DS	DS _{Pr}	DS _{Ac}	Pr C ₆	Pr C ₃	Pr C ₂	Ac C ₆	Ac C ₃	Ac C ₂	R _{th} (589)
42.1	1.99	1.15	0.85	0.52	0.39	0.24	0.48	0.23	0.18	-109.5
42.2	2.14	0.90	1.24	0.48	0.28	0.14	0.52	0.41	0.34	-54.2
42.3	2.34	0.99	1.35	0.56	0.28	0.18	0.44	0.49	0.42	-137.2
42.4	2.61	1.41	1.20	0.78	0.39	0.26	0.22	0.50	0.47	-17.4
42.5	2.77	1.25	1.52	0.25	0.44	0.49	0.75	0.49	0.37	-33.7
42.6	2.17	1.10	1.07	0.56	0.36	0.20	0.44	0.32	0.30	-156.9
42.7 (C)	2.47	0.88	1.59	0.29	0.26	0.31	0.52	0.53	0.53	-161.7

[0434] 表14. 通过本发明的方法由溶于[BMI_m]Cl的纤维素制备的乙酸丙酸纤维素和对比(C)纤维素酯的丙酸酯和乙酸酯的C₆/C₃和C₆/C₂的比率以及C₆/C₃*DS和C₆/C₂*DS乘积以及相应的补偿膜的R_{th}值(nm)

[0435]

实施例	Pr C ₆ /C ₃	Pr C ₆ /C ₂	C ₆ /C ₃ *DS _{Pr}	C ₆ /C ₂ * DS _{Pr}	Ac C ₆ /C ₃	Ac C ₆ /C ₂	C ₆ /C ₃ *DS _{Ac}	C ₆ /C ₂ *DS _{Ac}	R _{th} (589)
42.1	1.33	2.17	1.53	2.49	2.09	2.67	1.77	2.27	-109.5
42.2	1.71	3.43	1.54	3.09	1.27	1.53	1.57	1.90	-54.2
42.3	2.00	3.11	1.98	3.08	0.90	1.05	1.21	1.41	-137.2
42.4	2.00	3.00	2.82	4.23	0.44	0.47	0.53	0.56	-17.4
42.5	0.57	0.51	0.71	0.64	1.53	2.03	2.33	3.08	-33.7
42.6	1.56	2.80	1.71	3.08	1.38	1.47	1.47	1.57	-156.9
42.7 (C)	1.12	0.94	0.98	0.82	0.98	0.98	1.56	1.56	-161.7

[0436] 经比较实施例42.1-42.6与实施例42.7(表12),显然,区域选择性取代的乙酸丙酸纤维素获得的R_{th}值比由普通乙酸丙酸纤维素所提供的R_{th}值是更少为负的(less negative),不管DS_{OH}如何。例如,实施例42.3具有比实施例42.7稍低的DS,但实施例42.3的R_{th}值(R_{th}=-137 nm)仍然比实施例42.7(R_{th}=-162 nm)更少为负。即使在进一步减小总DS

(增加DS_{OH}, 实施例42.1、42.2和42.6)时,区域选择性取代的乙酸丙酸纤维素的R_{th} 值仍然是更少为负的。

[0437] 如表12所示,实施例42.1-42.6具有高的环RDS C₆/C₃和C₆/C₂比率,但在类似的总DS值下,R_{th}具有变动。例如,实施例42.6和42.2具有类似的DS 值,但具有明显不同的R_{th} 值(-157 nm对-54 nm)。在检查这两个实施例的羰基RDS C₆/C₃和C₆/C₂ 比率时,显然,实施例42.2 (R_{th} =-54 nm) 具有比实施例42.6高得多的C₆/C₃和C₆/C₂ Pr RDS。类似地,实施例42.4 具有比实施例42.5 (2.77) 更低的DS (2.61),但实施例42.4的值R_{th} 的负值(-17 nm) 仍然比实施例42.5 (-34 nm) 是更少为负的。再次,这两个实施例的羰基RDS C₆/C₃ 和C₆/C₂比率的检查揭示,实施例42.4 比实施例42.5具有高得多的 C₆/C₃和C₆/C₂ Pr RDS 。即,在C₆ 具有丙酸酯与高C₆/C₃ 和C₆/C₂ Pr RDS比率对R_{th}具有重要影响。

[0438] 在实施例41 (单一酰基取代基) 中表明,在同等DS和取代型式下,与乙酸酯取代基相比,丙酸酯取代基更高程度提高了R_{th},且总羟基DS对R_{th}值具有重要影响。区域选择性取代的纤维素酯相对于其它取代型式提供了宽得多的范围的R_{th}。本实施例说明了第二酰基能够对R_{th}值所具有的影响。即,对于本发明的区域选择性取代的纤维素酯来说,相对于普通纤维素酯,乙酰基和丙酰基取代基的组合获得了更窄和更少为负的R_{th}范围。在同等的总DS下,更高的丙酸酯DS 和高C₆/C₃和C₆/C₂ Pr RDS 比率用于进一步改变 R_{th}。

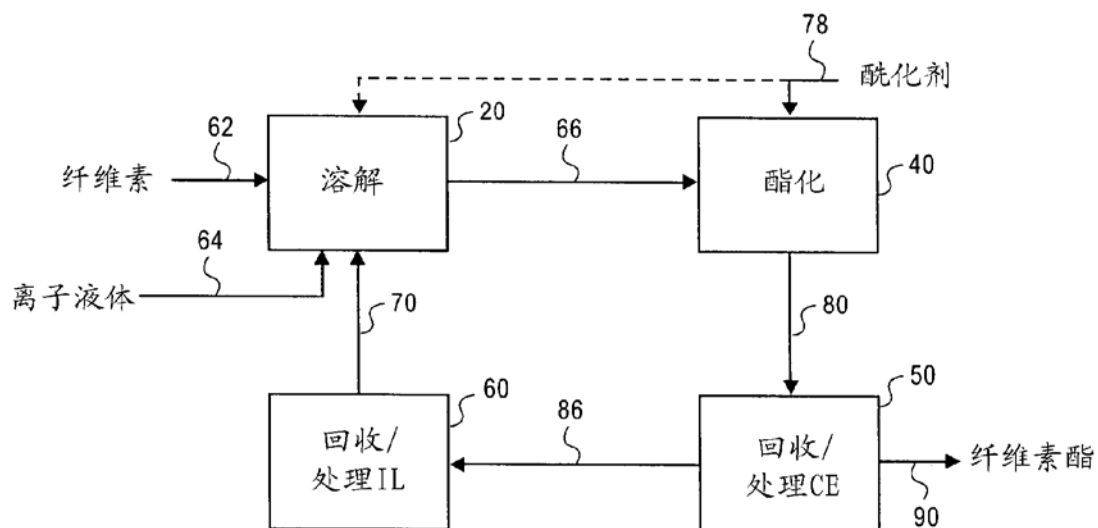


图1

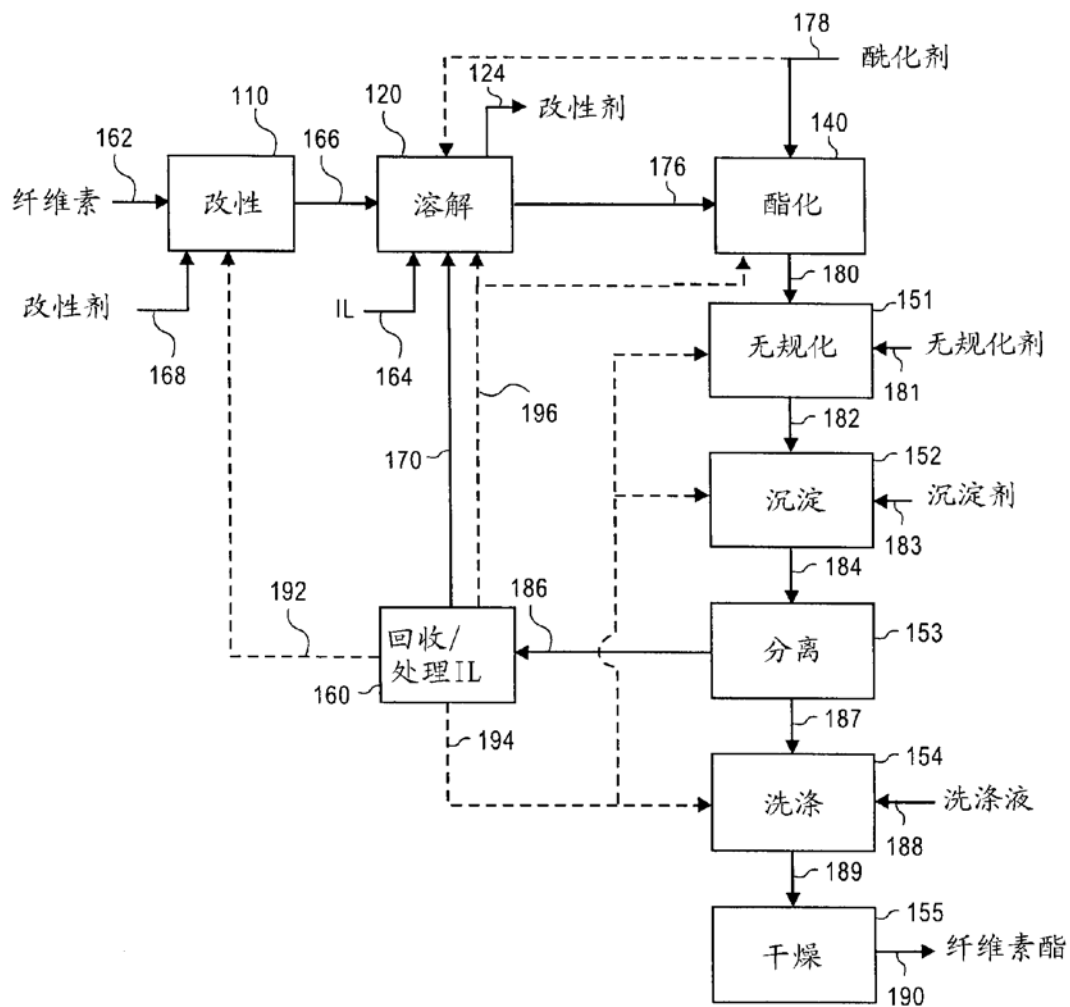


图2

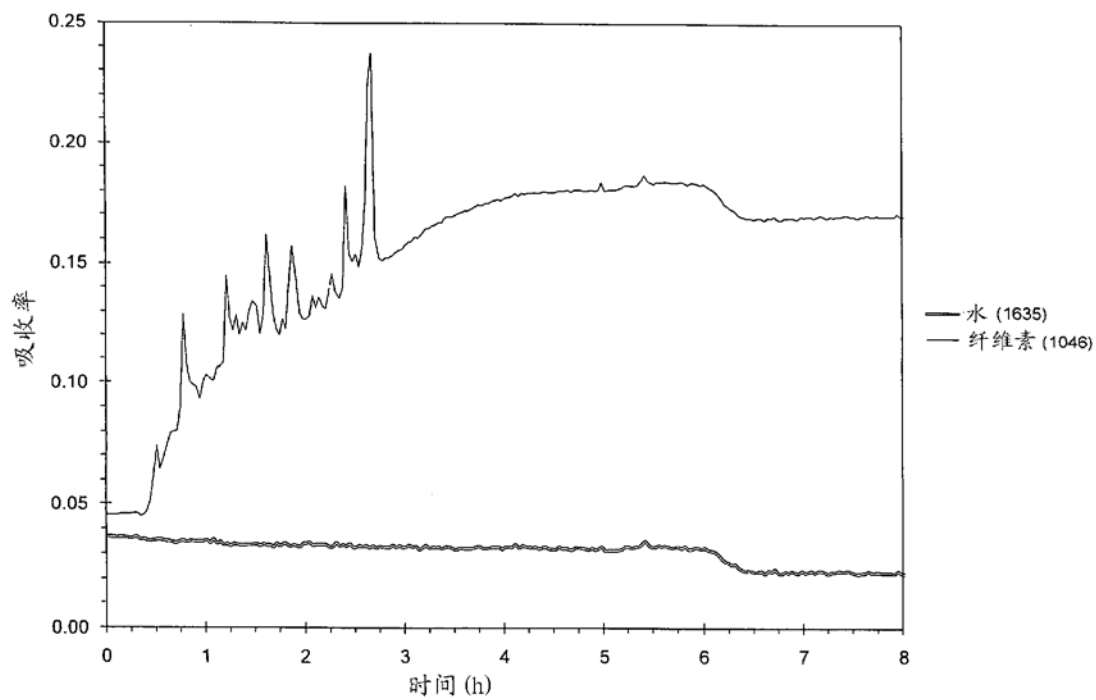


图3

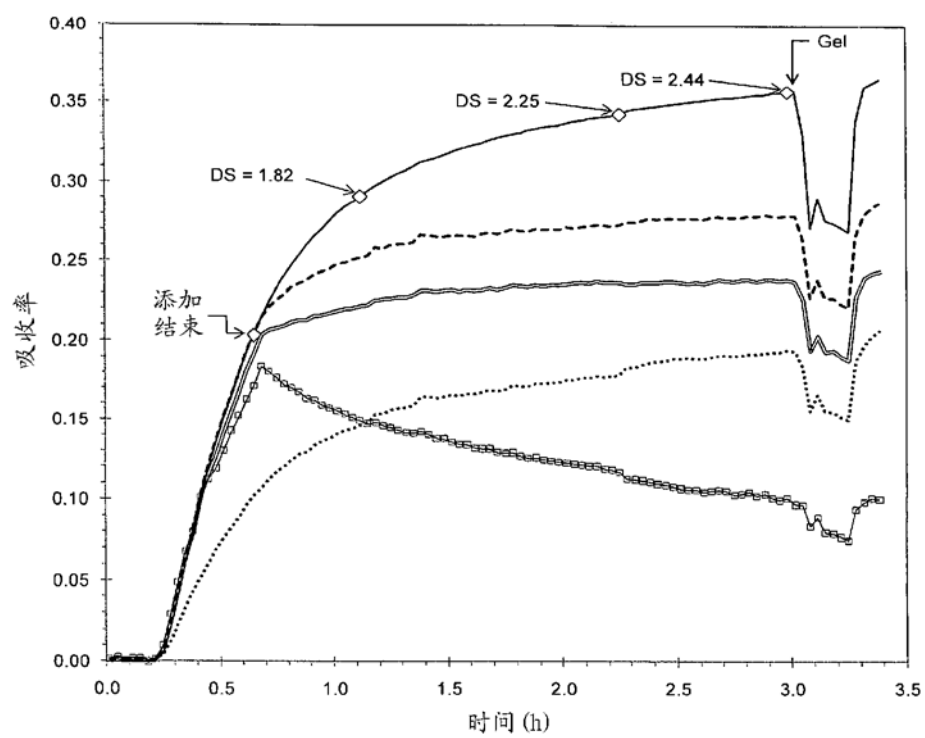


图4

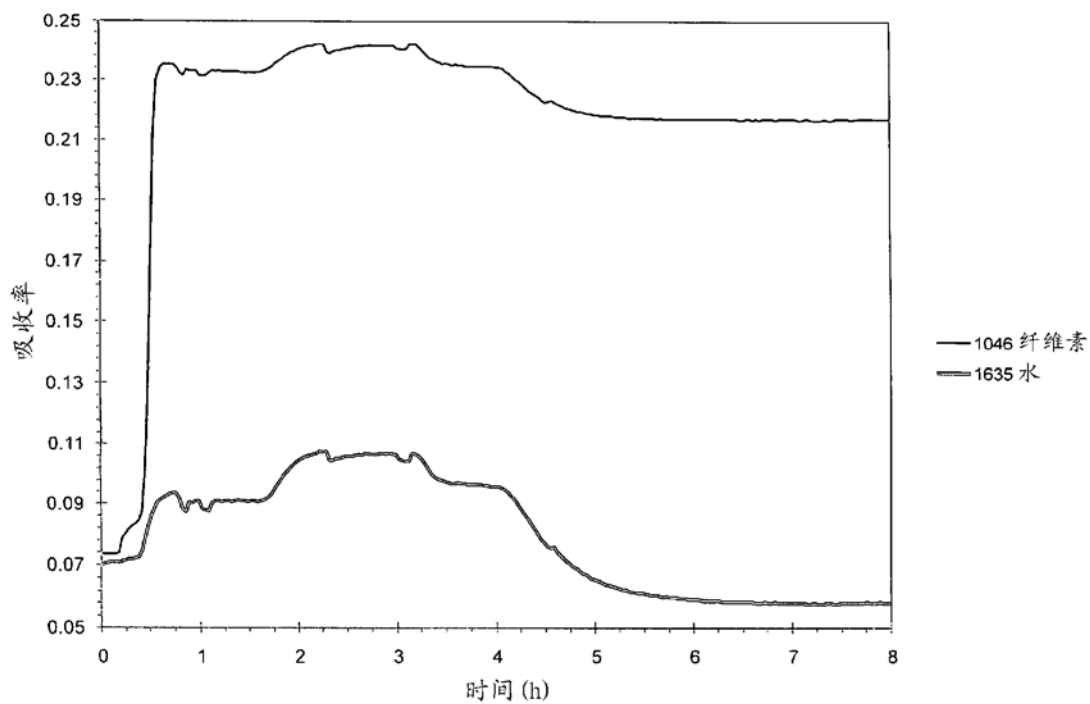


图5

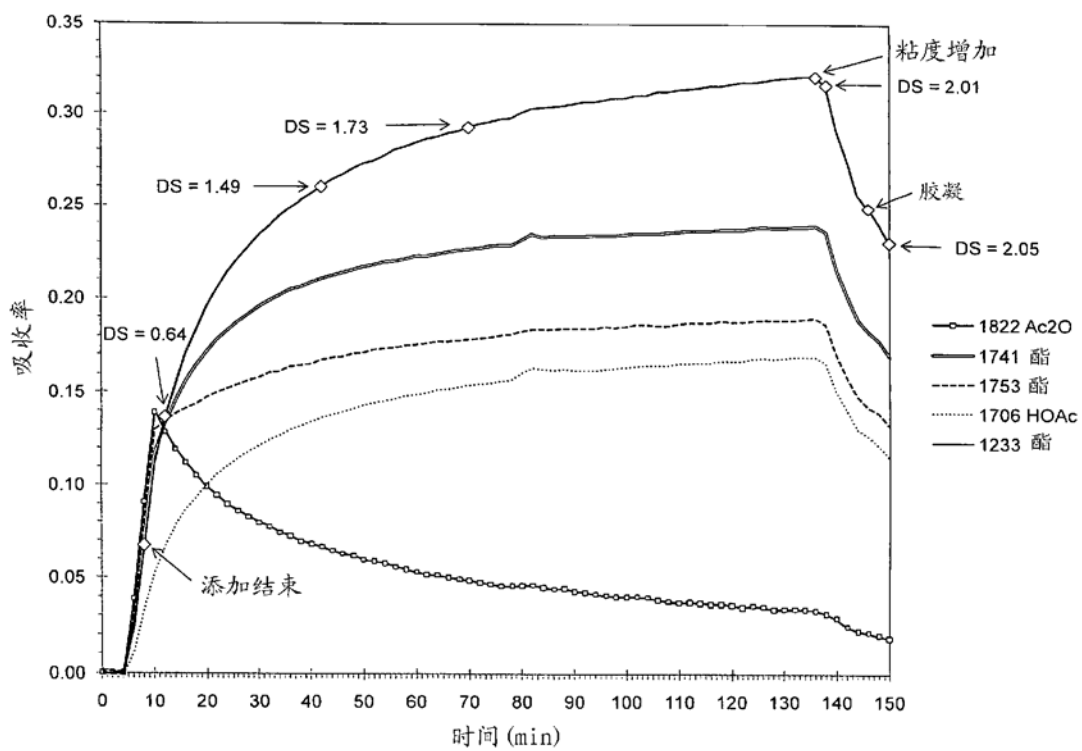


图6

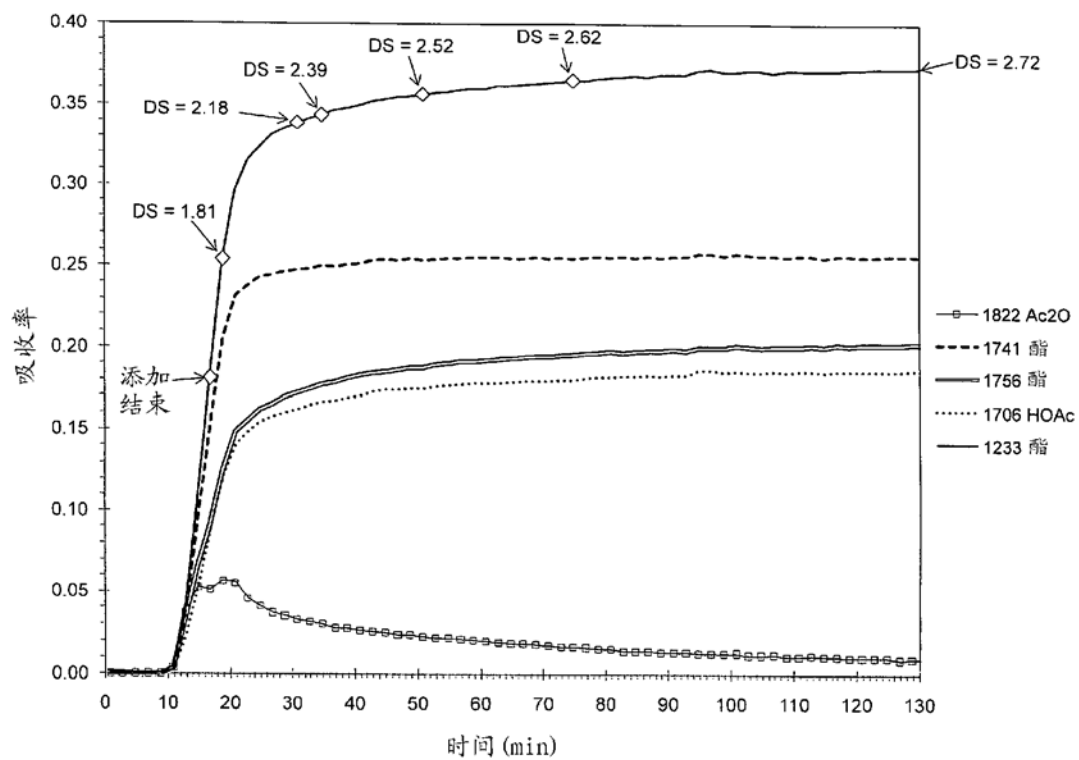


图7

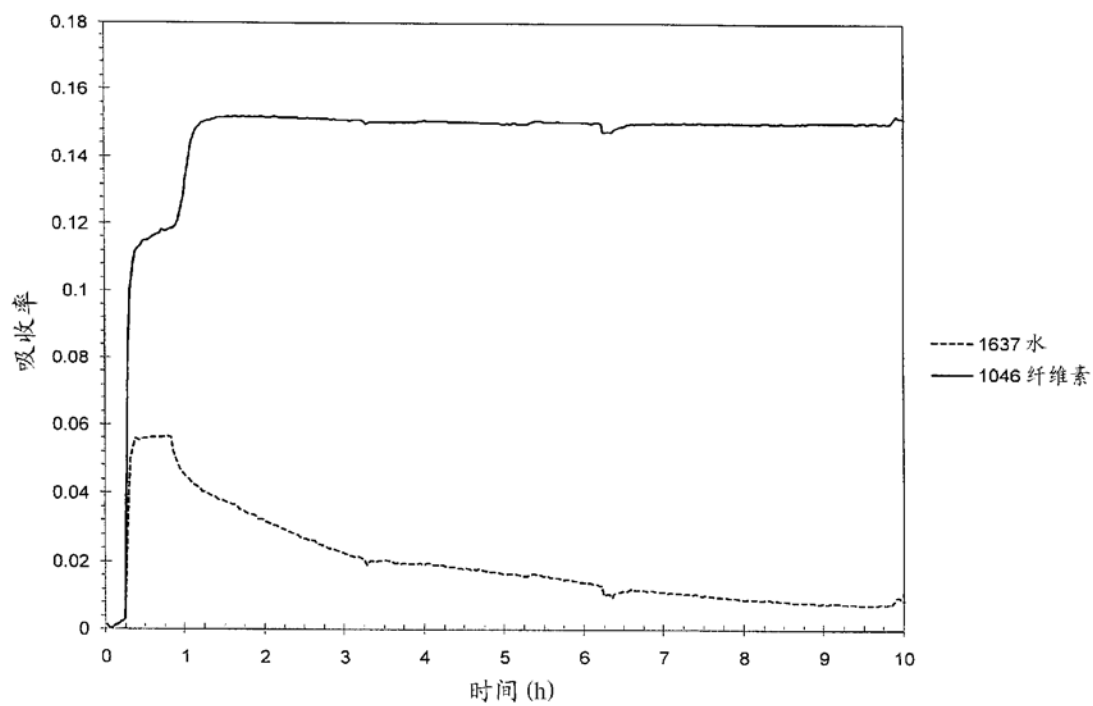


图8

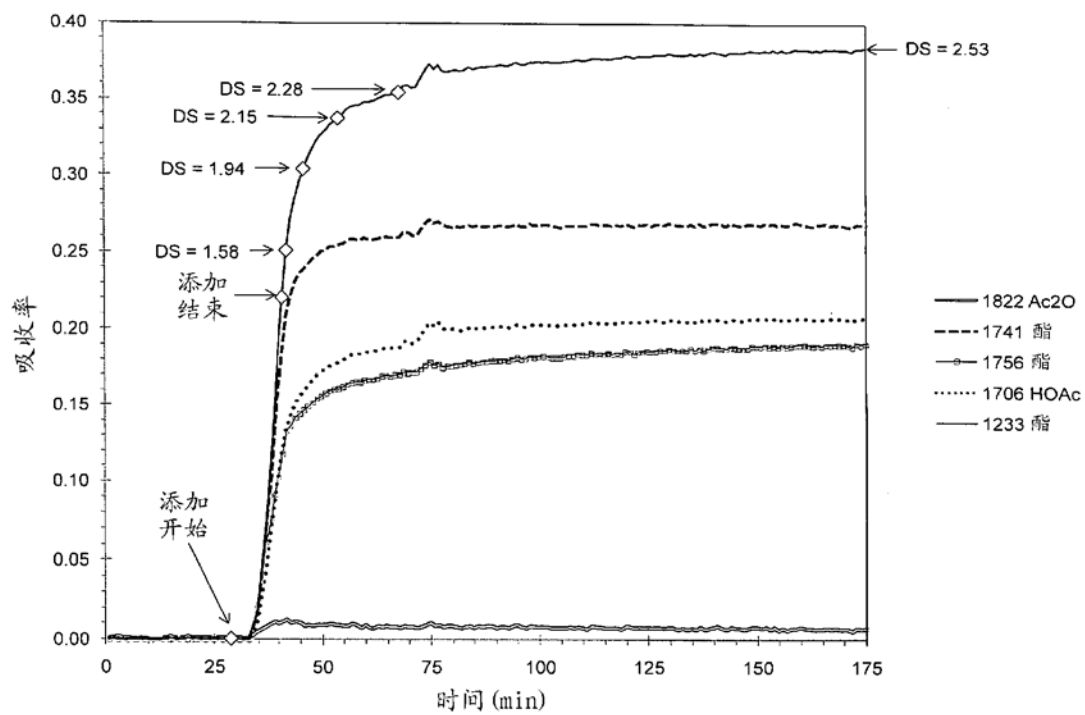


图9

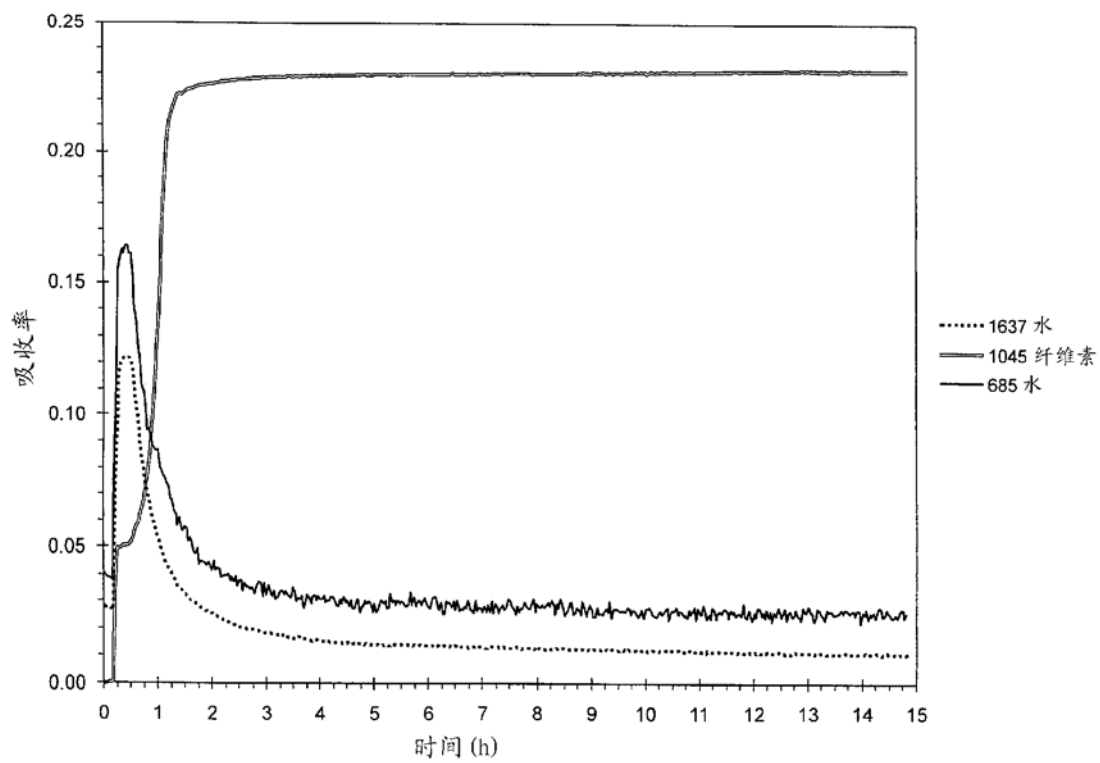


图10

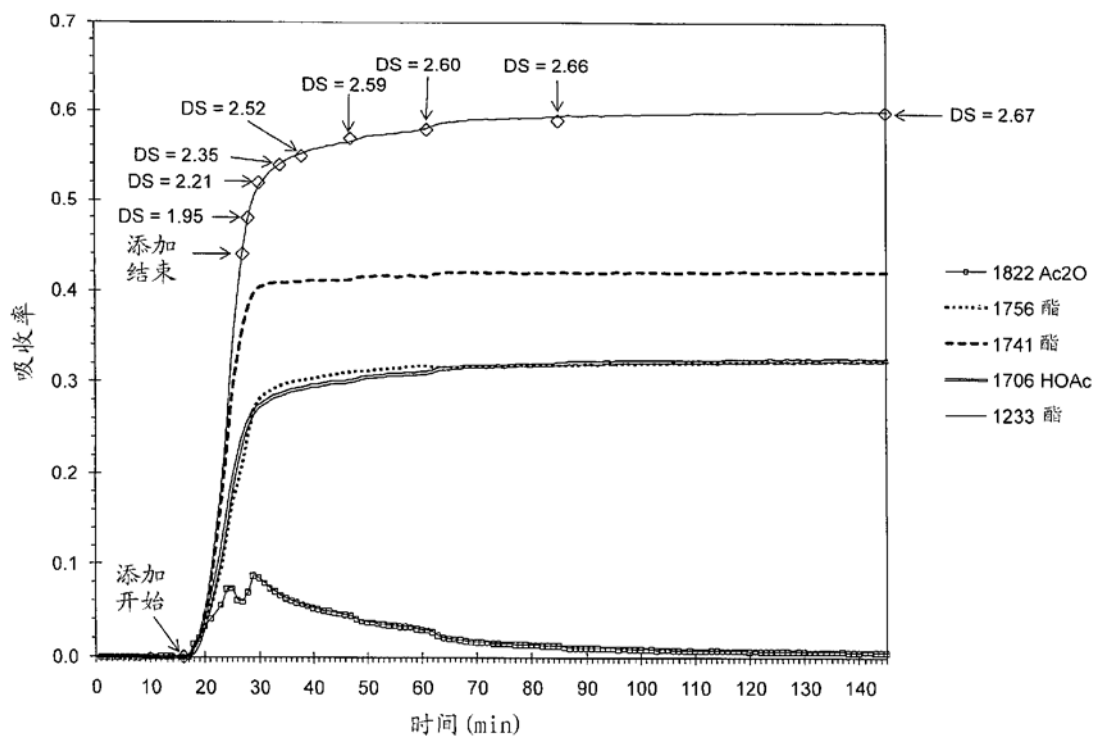


图11

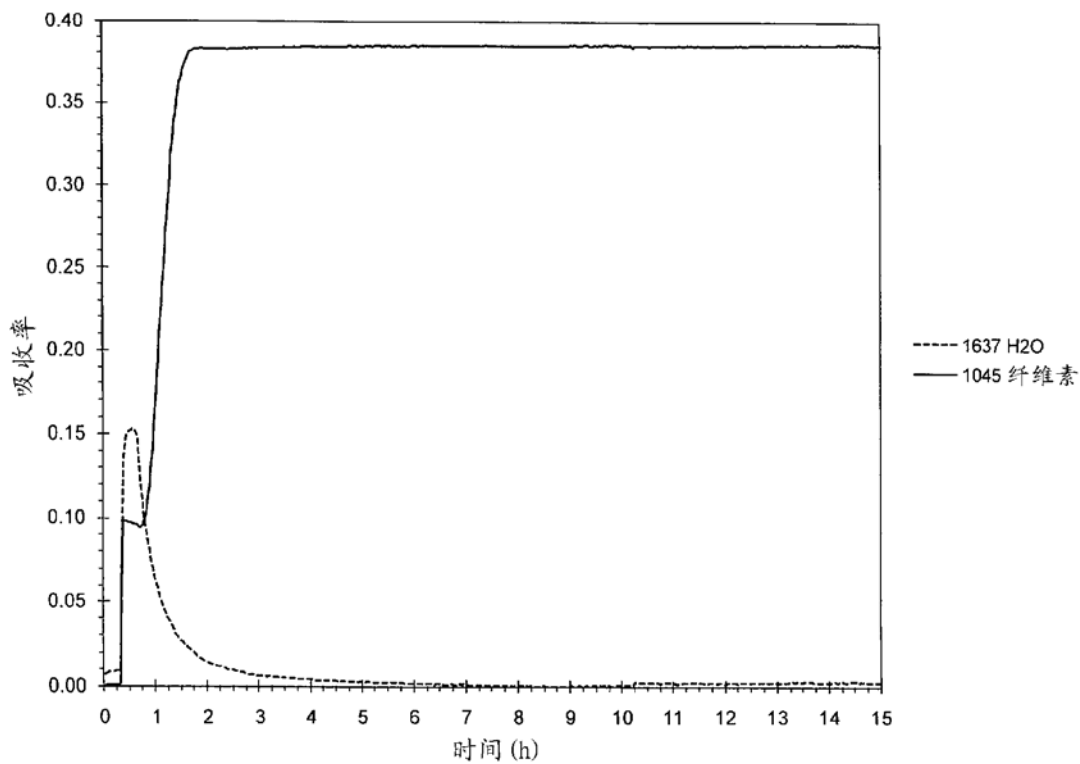


图12

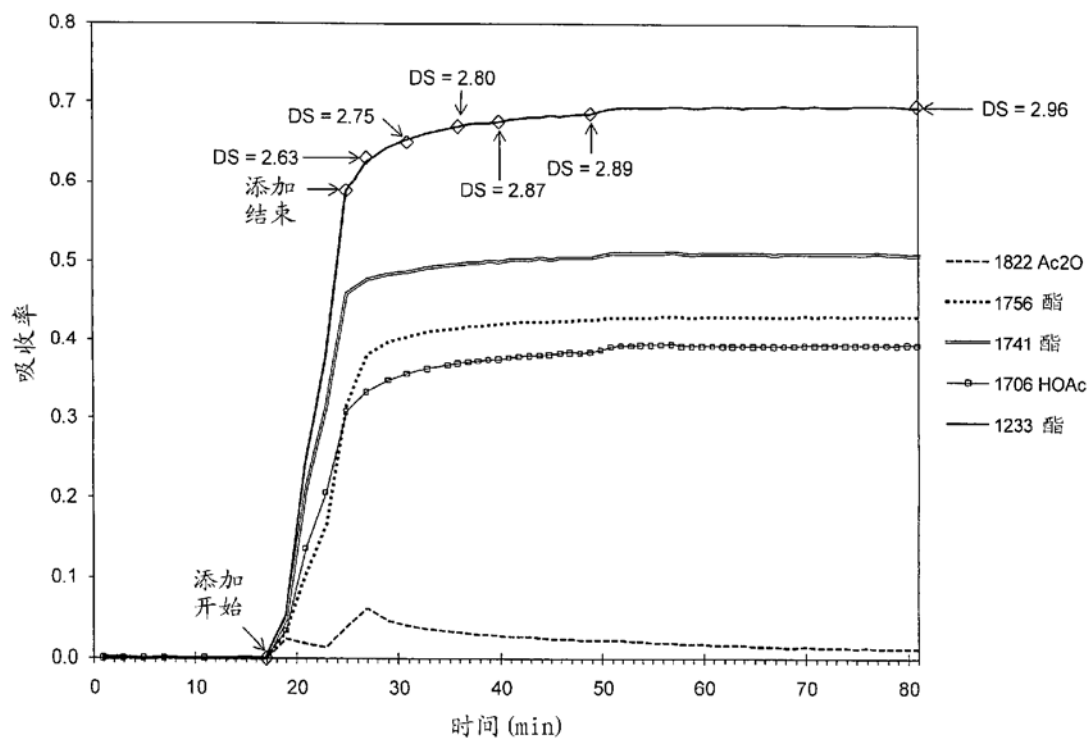


图13

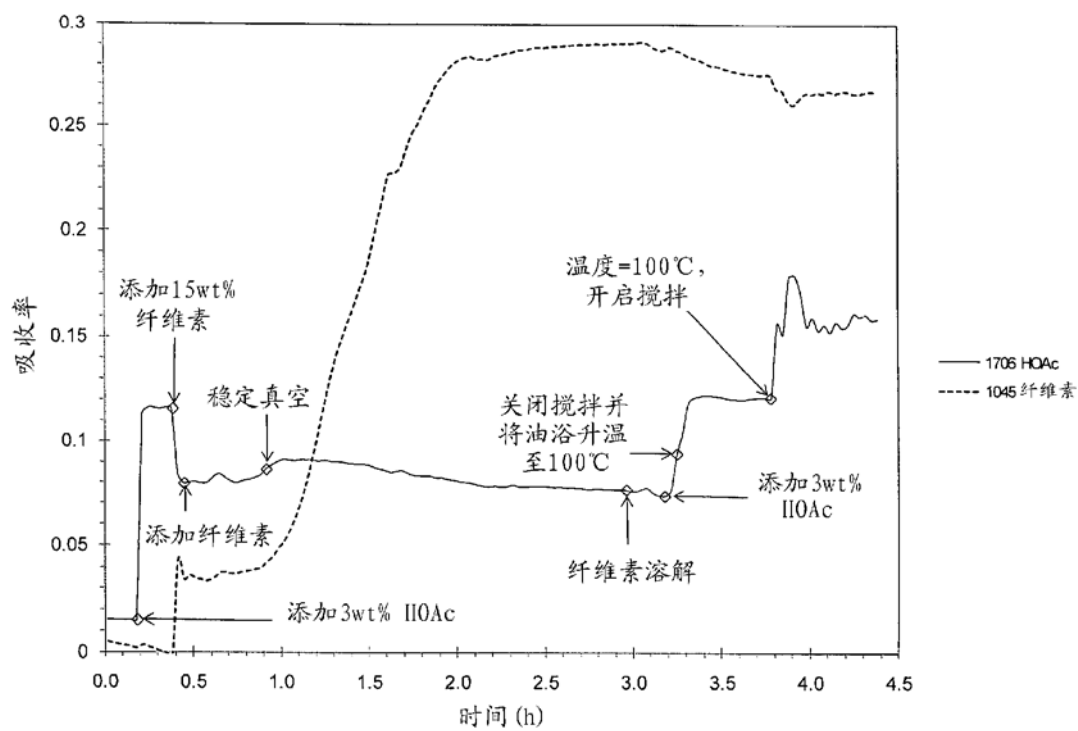


图14

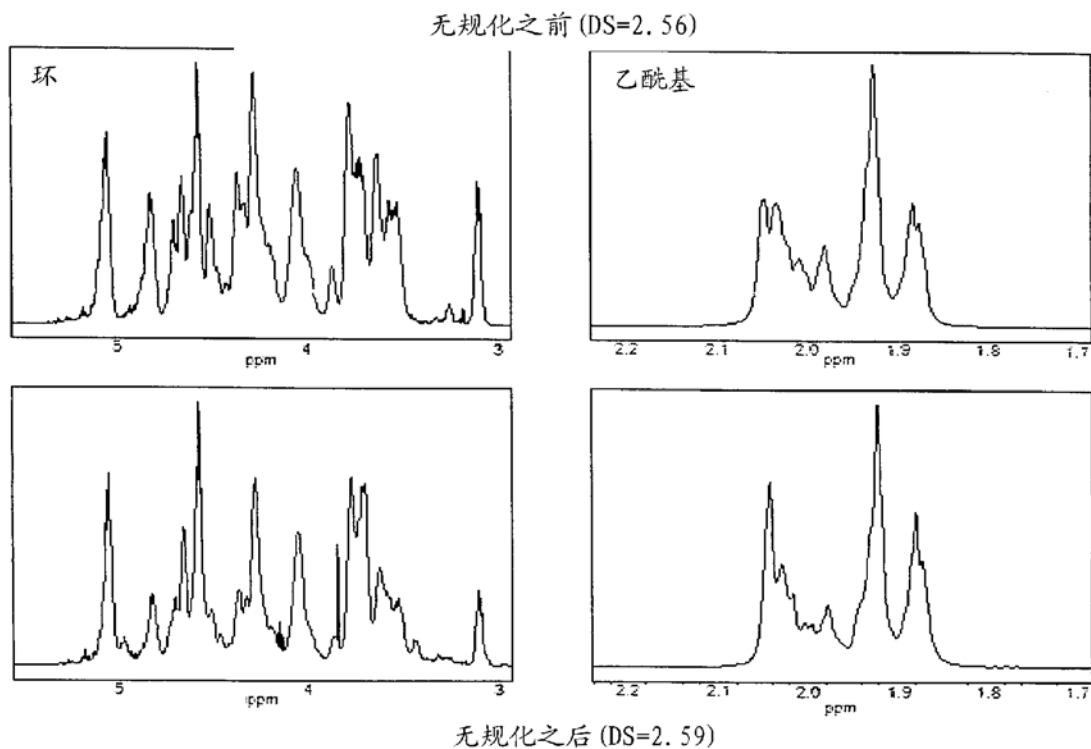


图15

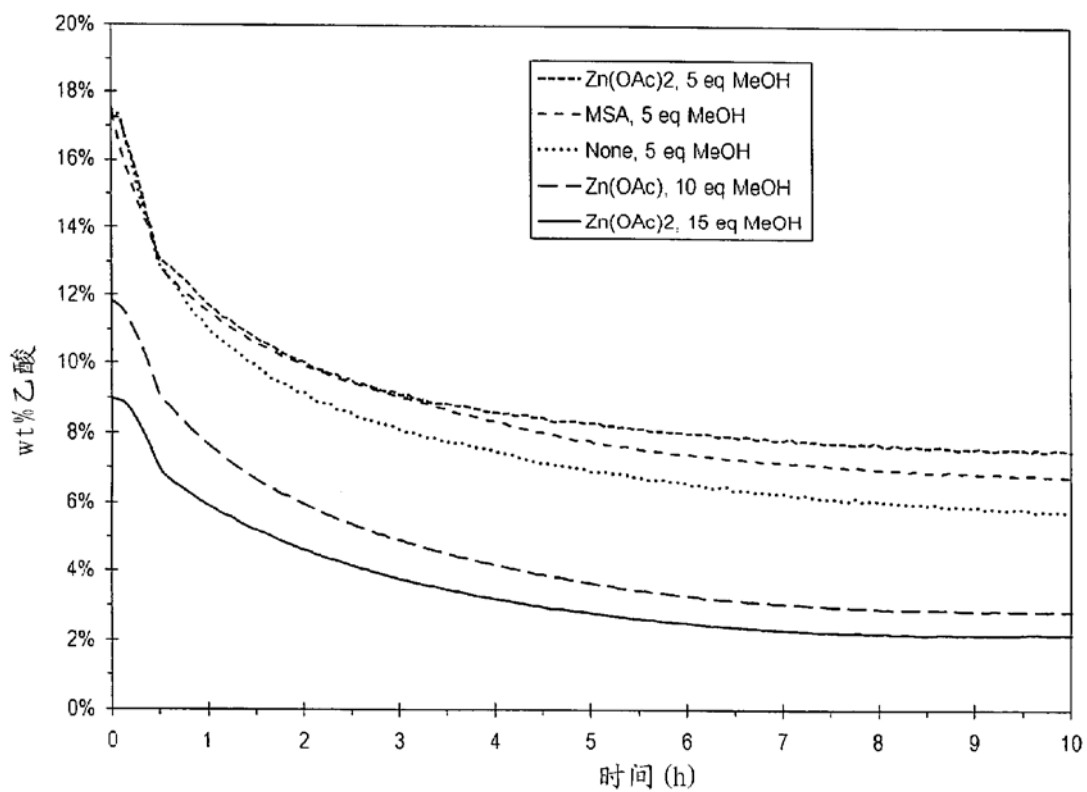


图16

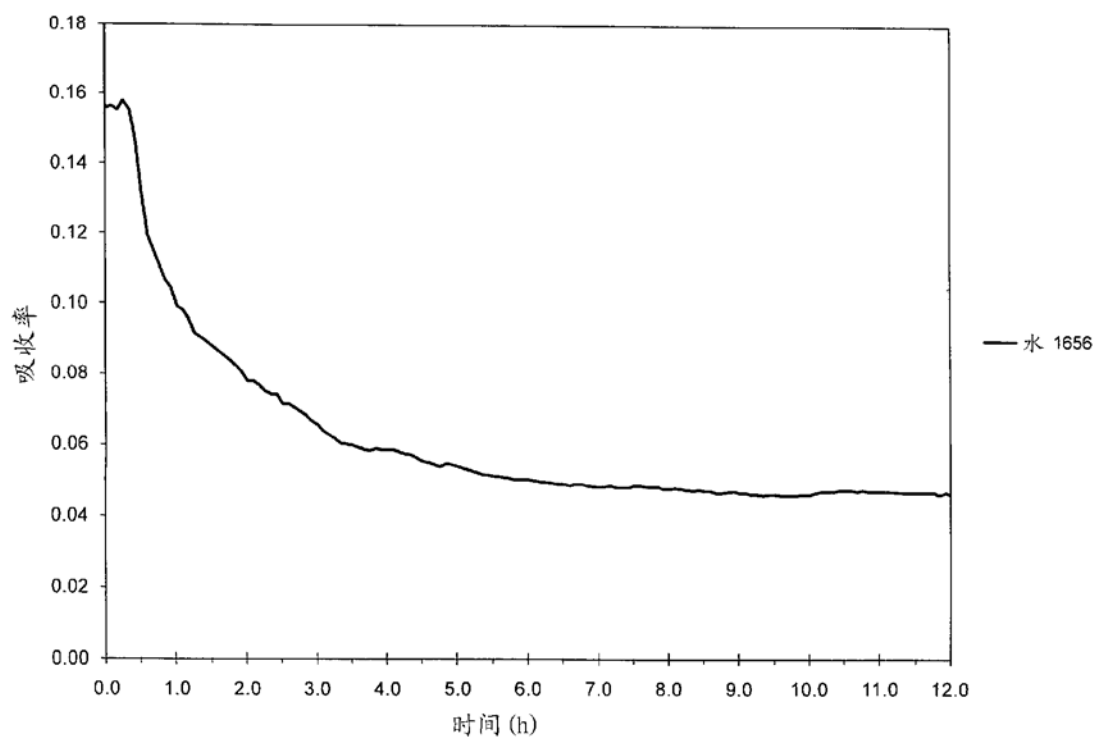


图17

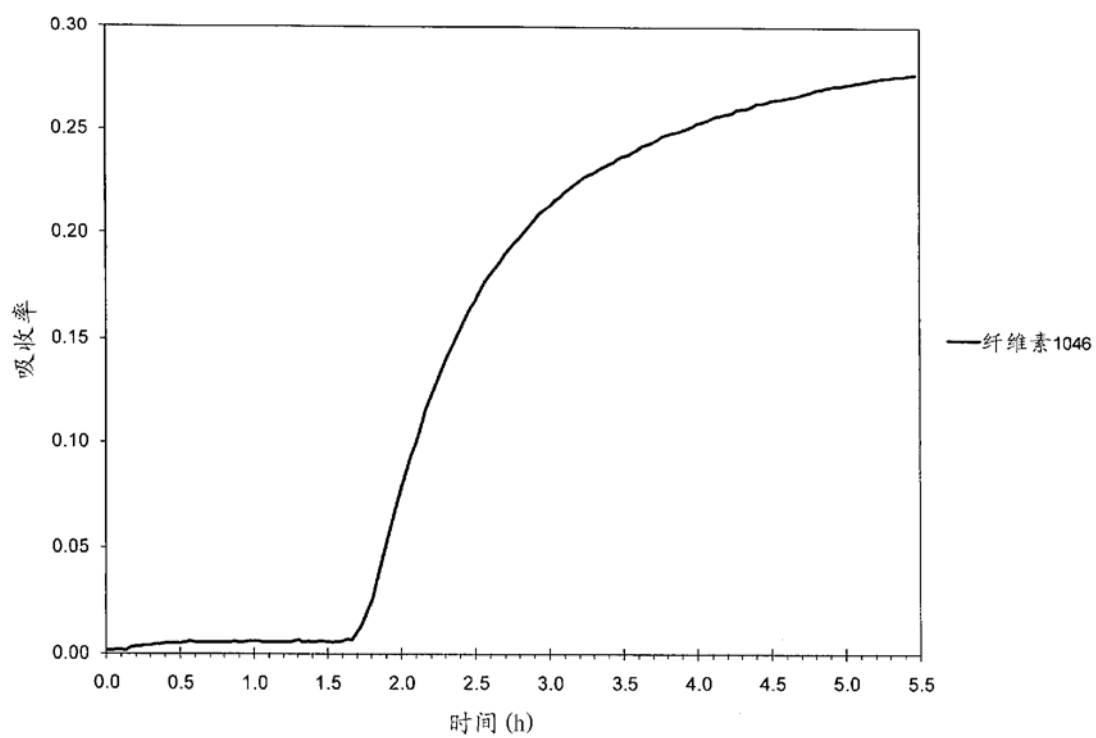


图18

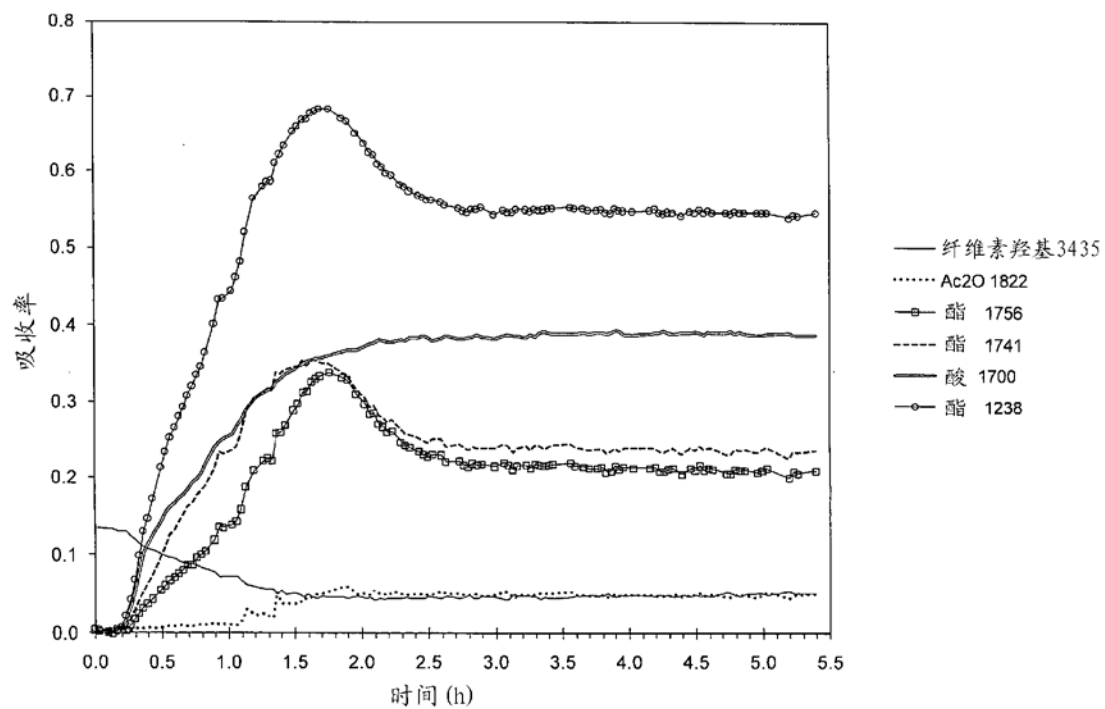


图19

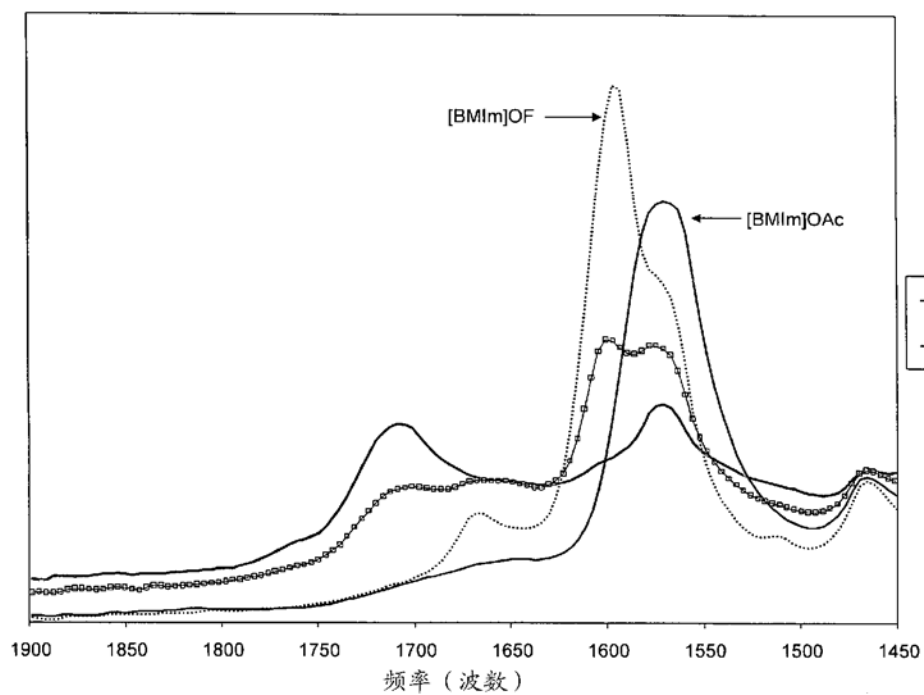


图20

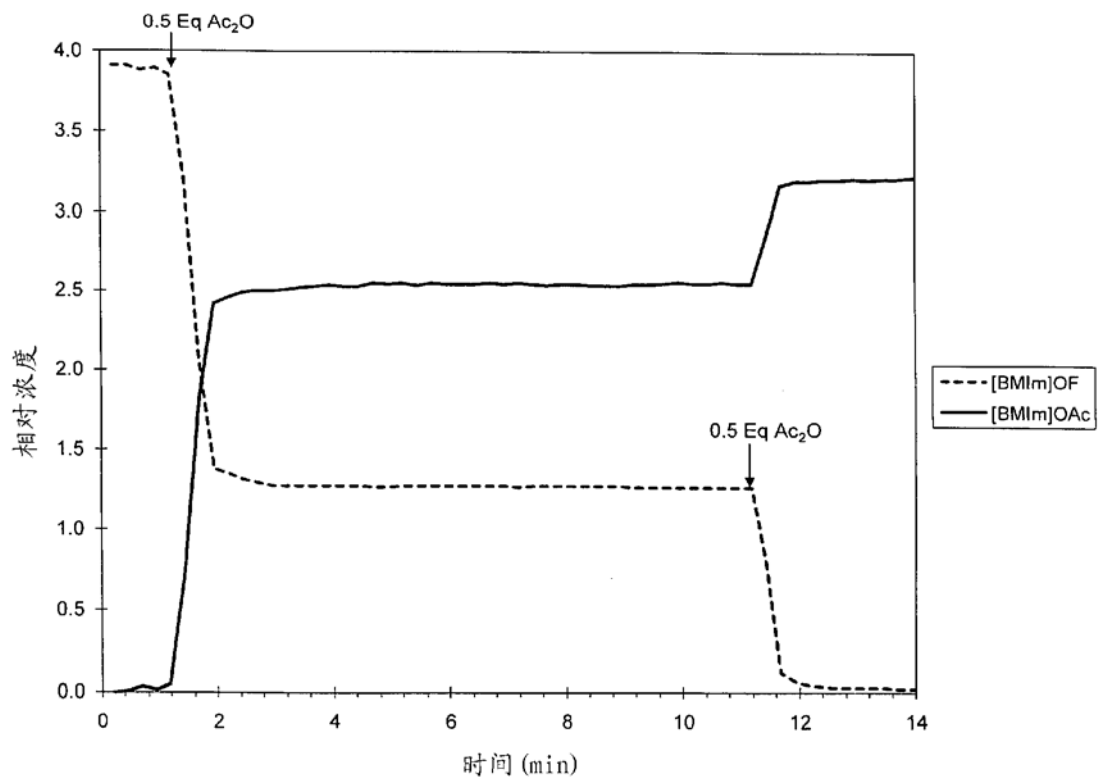


图21

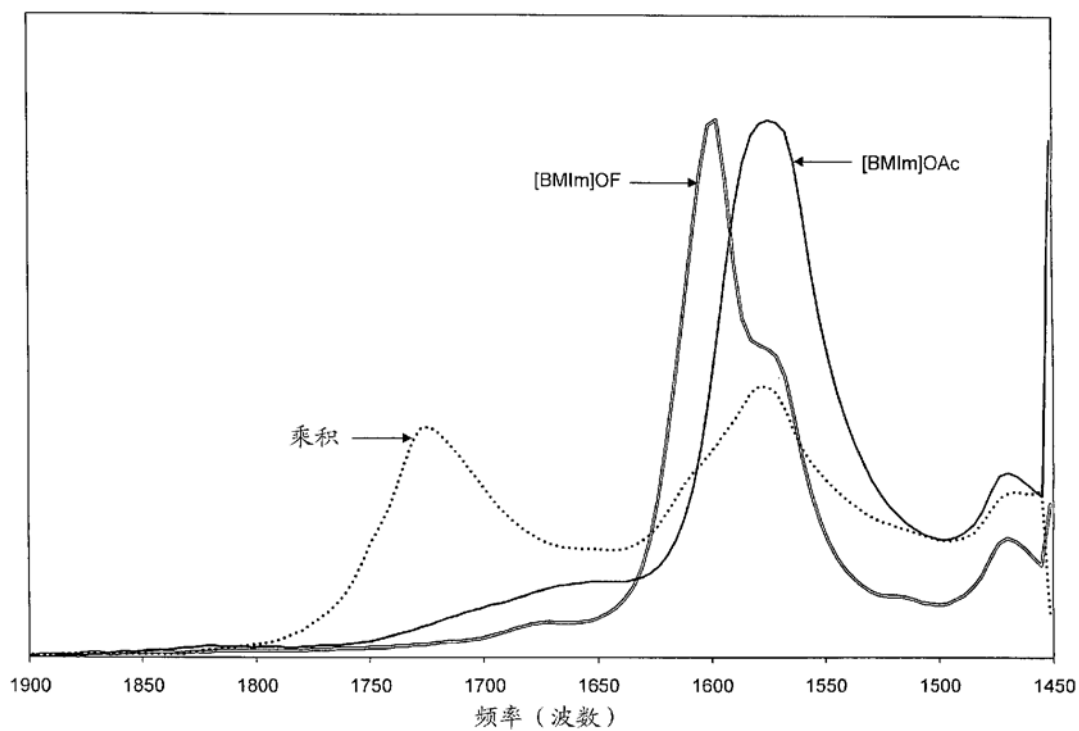


图22

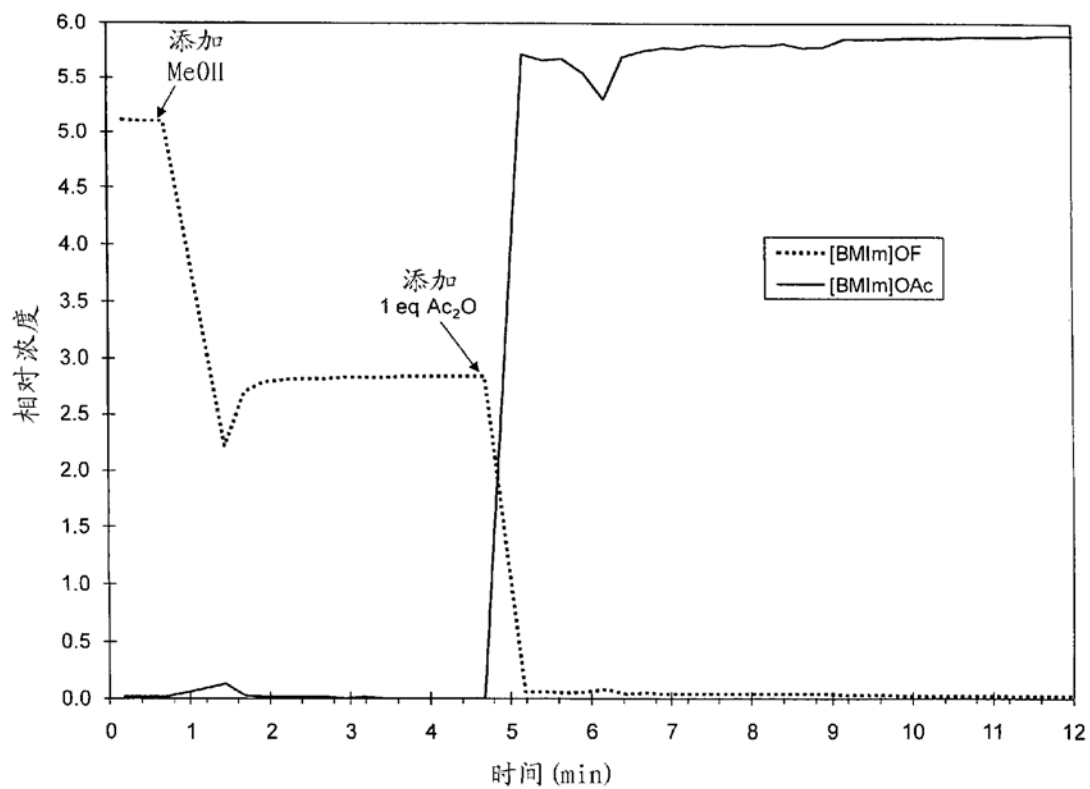


图23

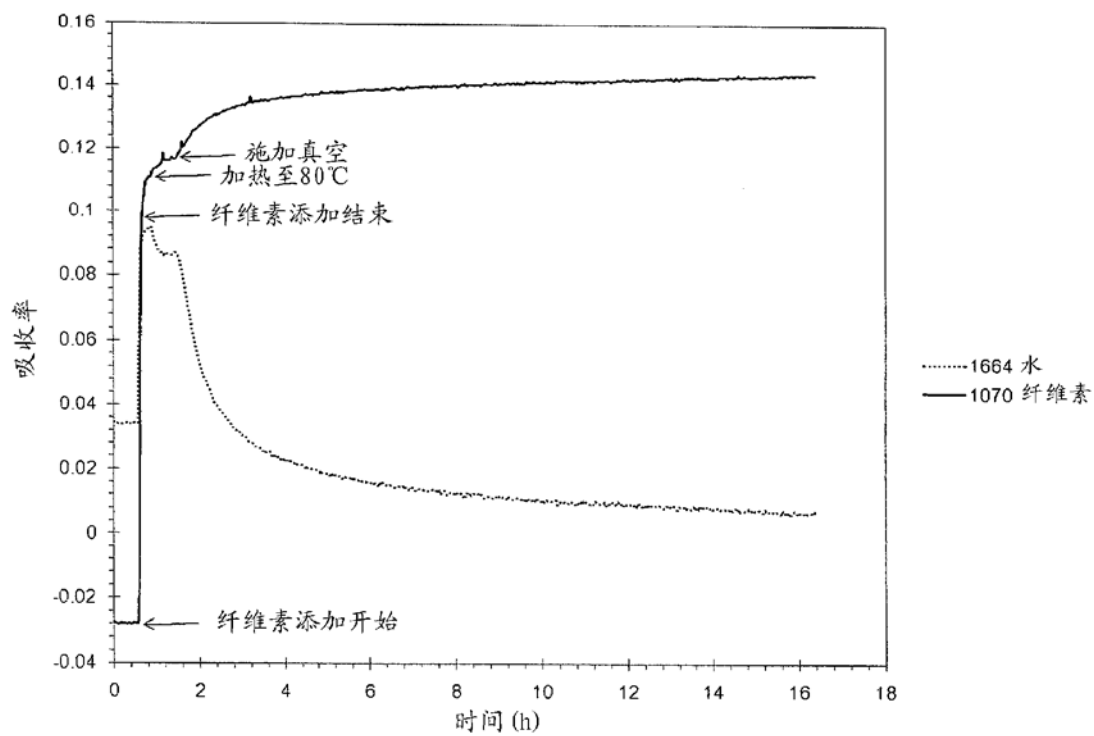


图24

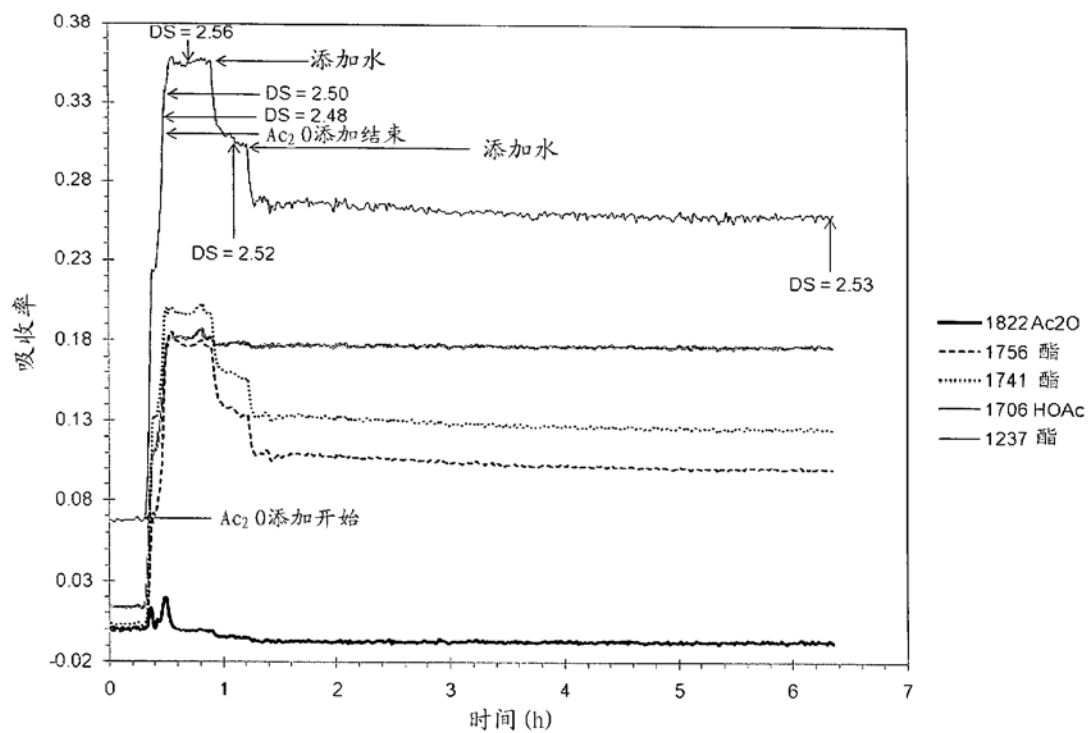


图25

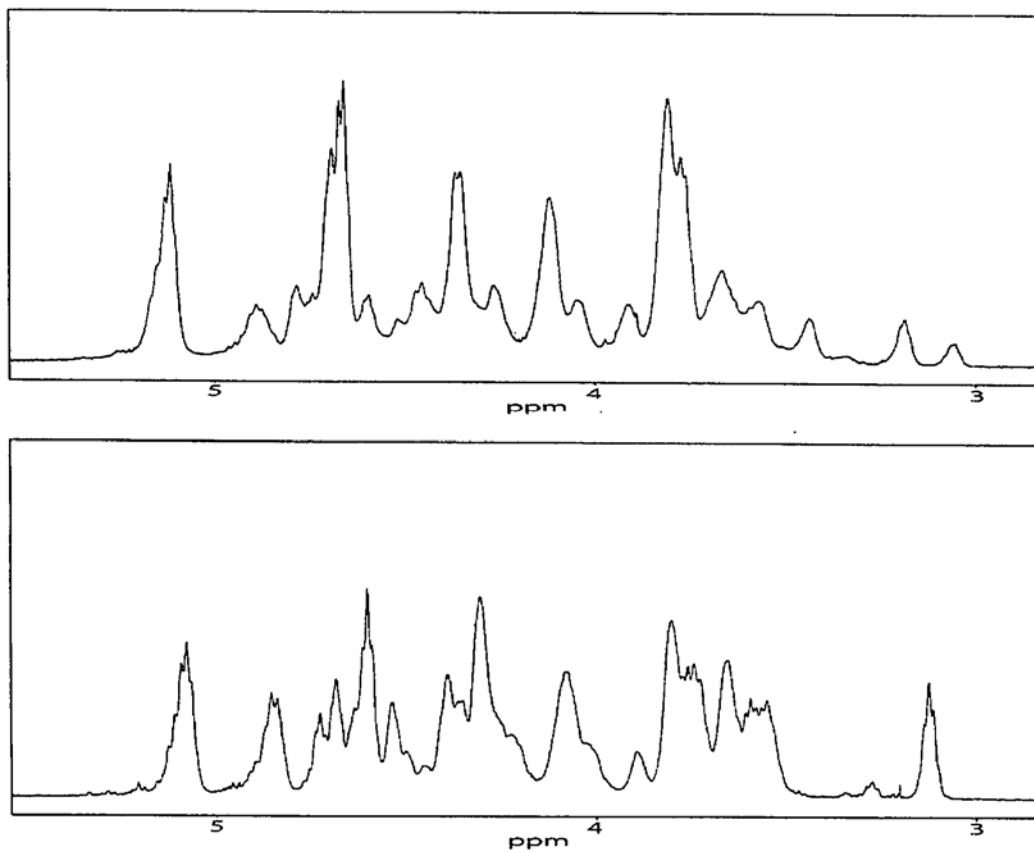


图26

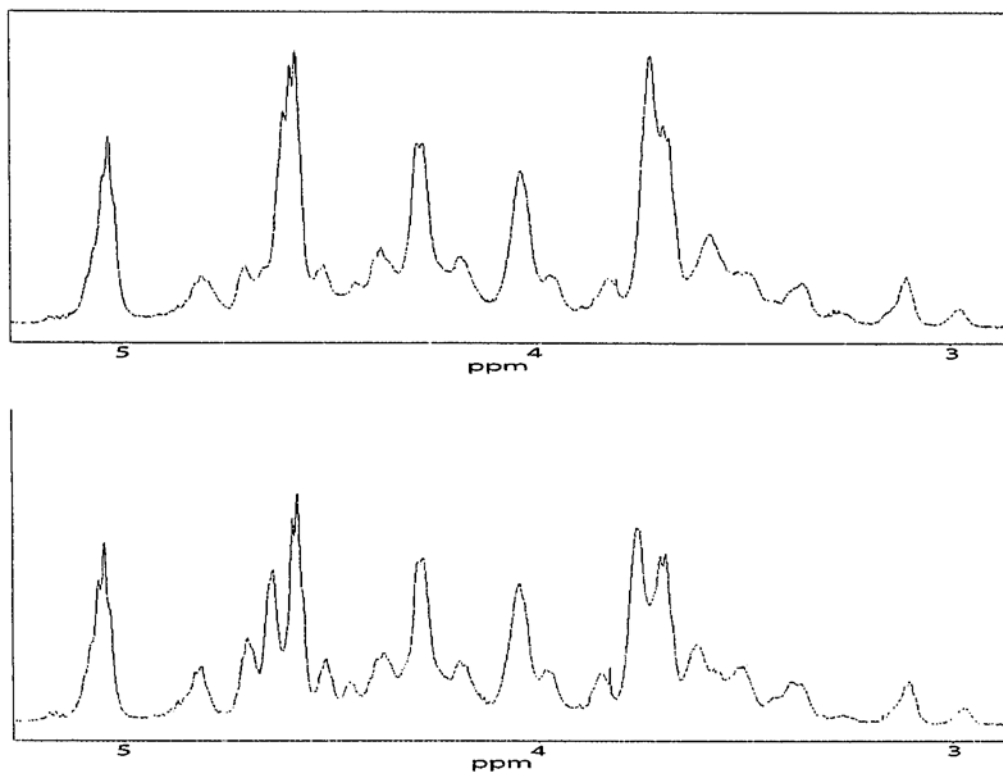


图27

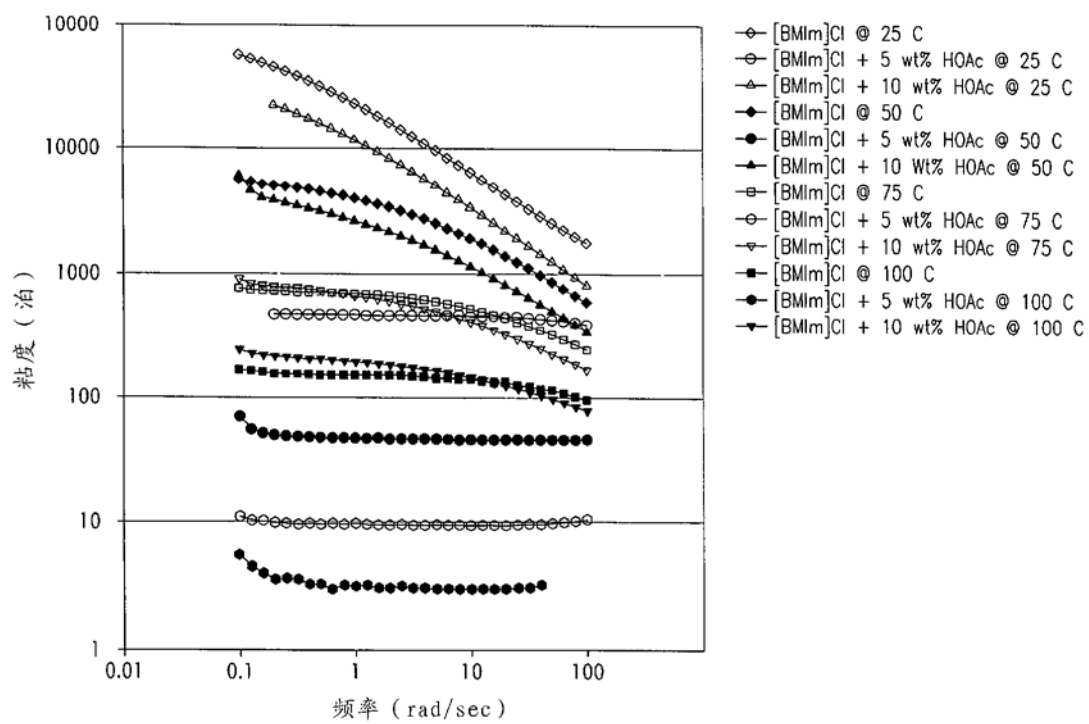


图28

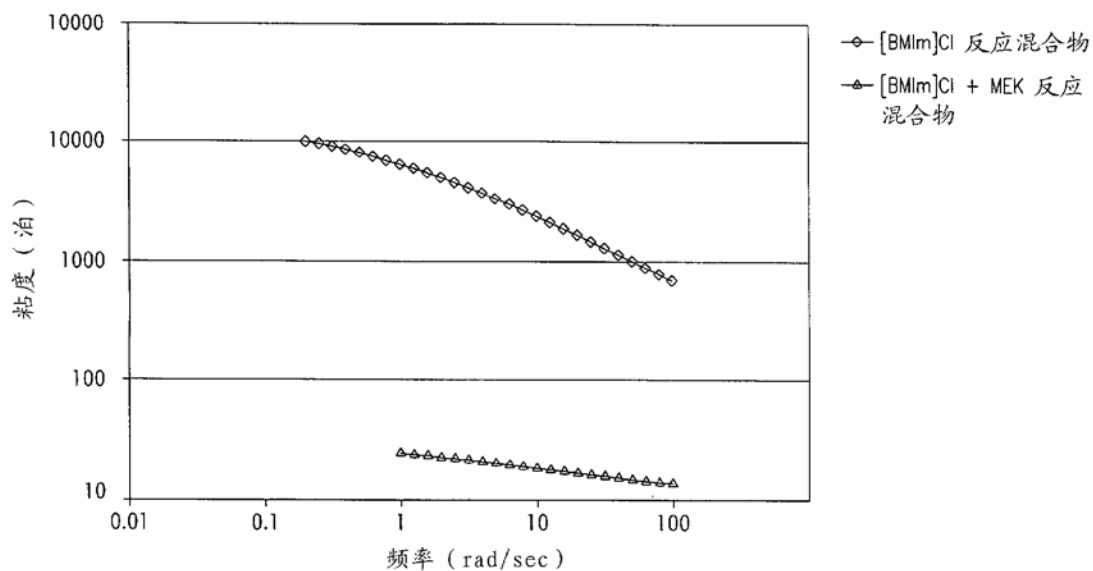


图29

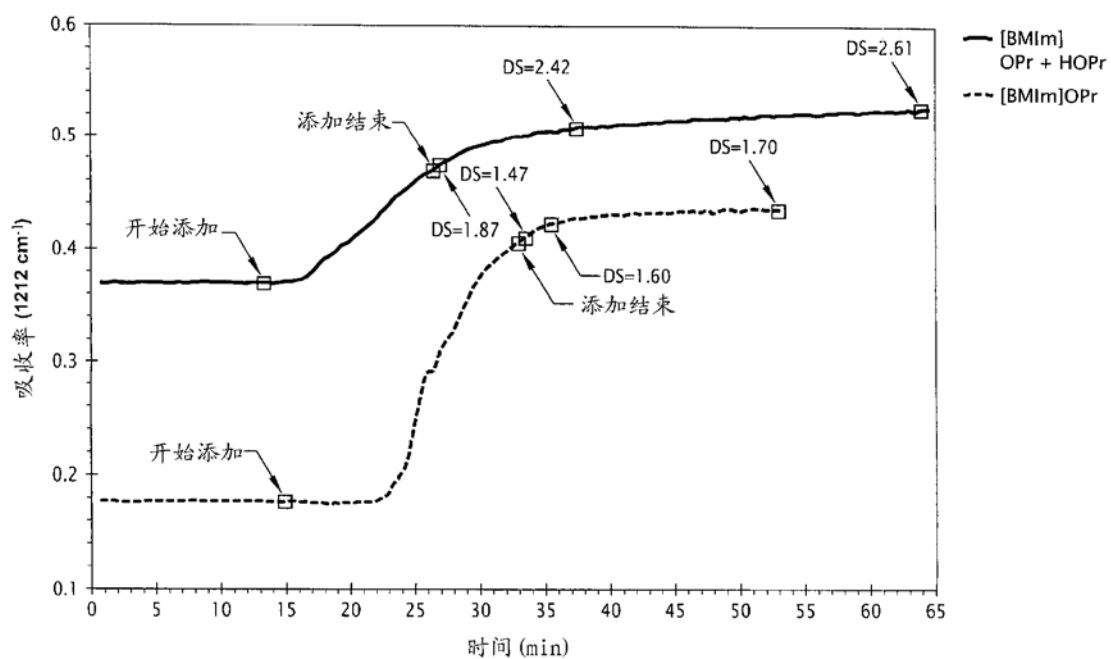


图30

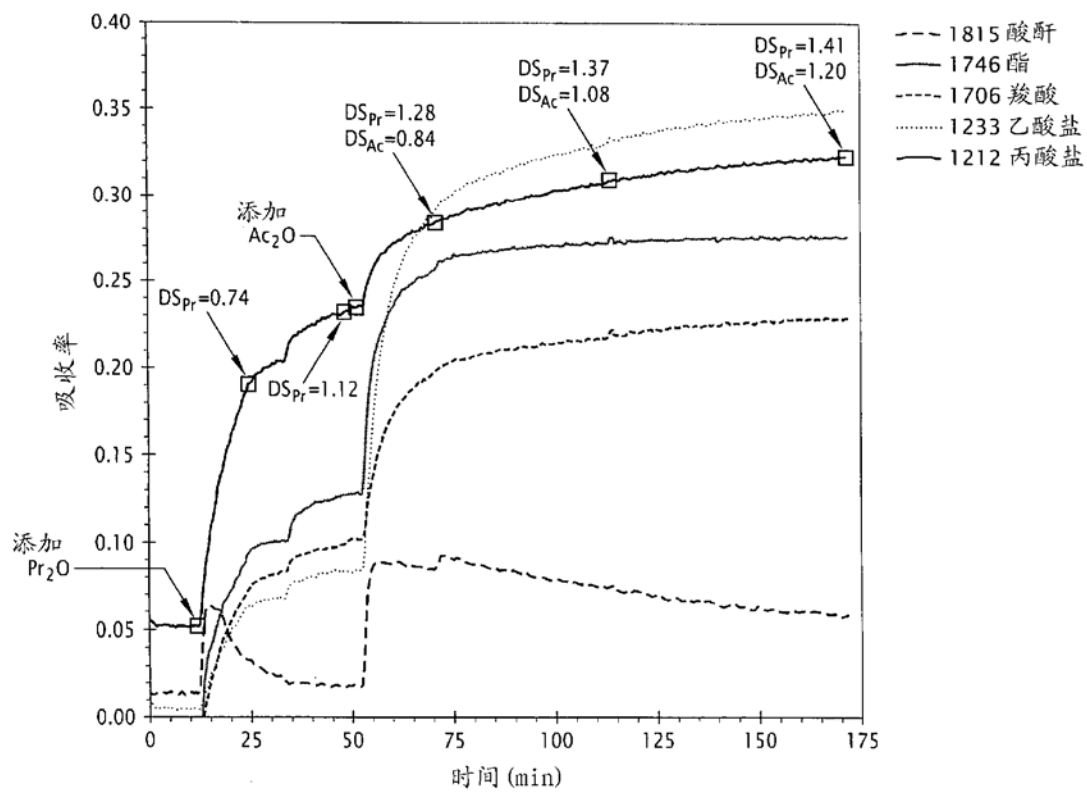


图31

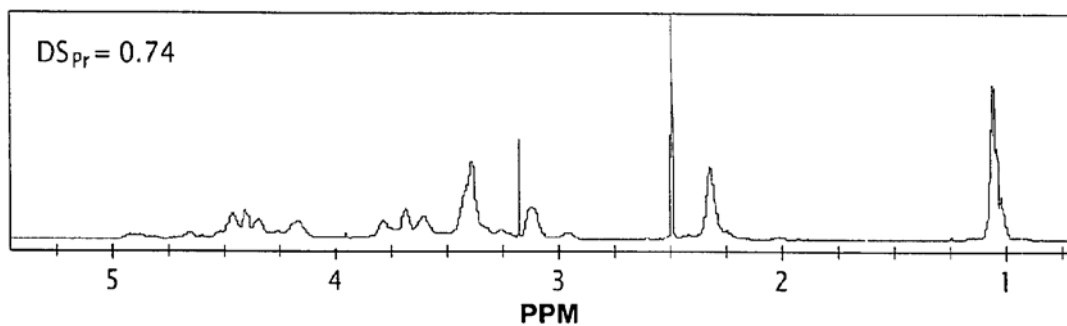


图32a

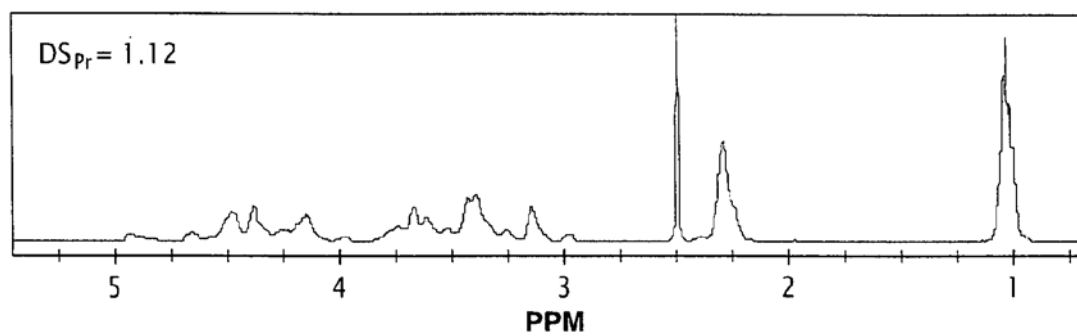


图32b

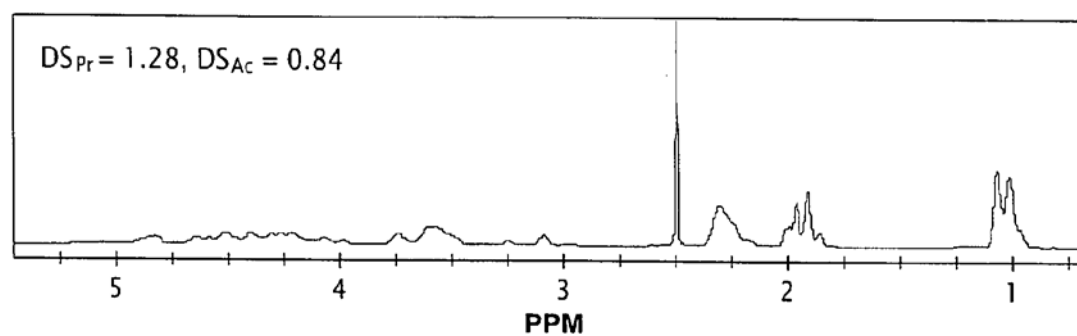


图32c

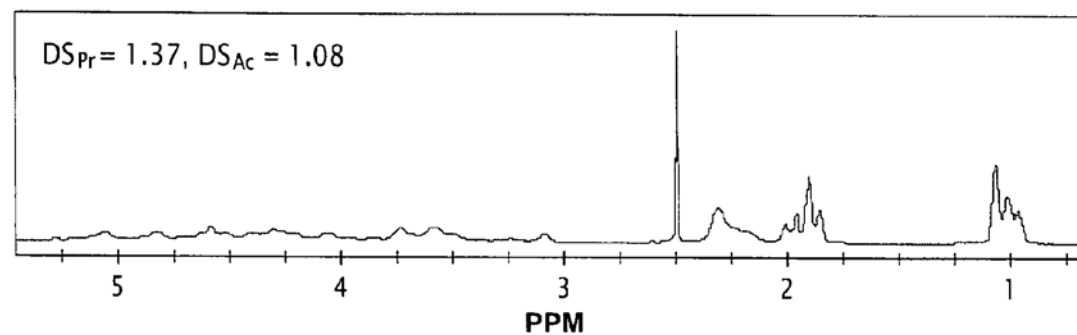


图32d

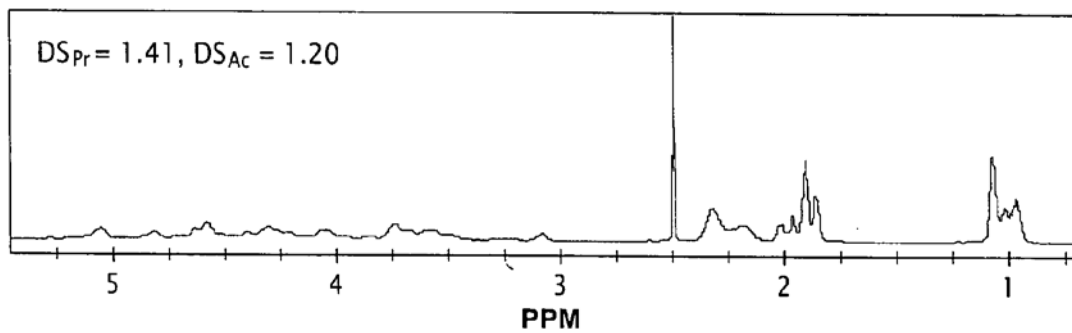


图32e

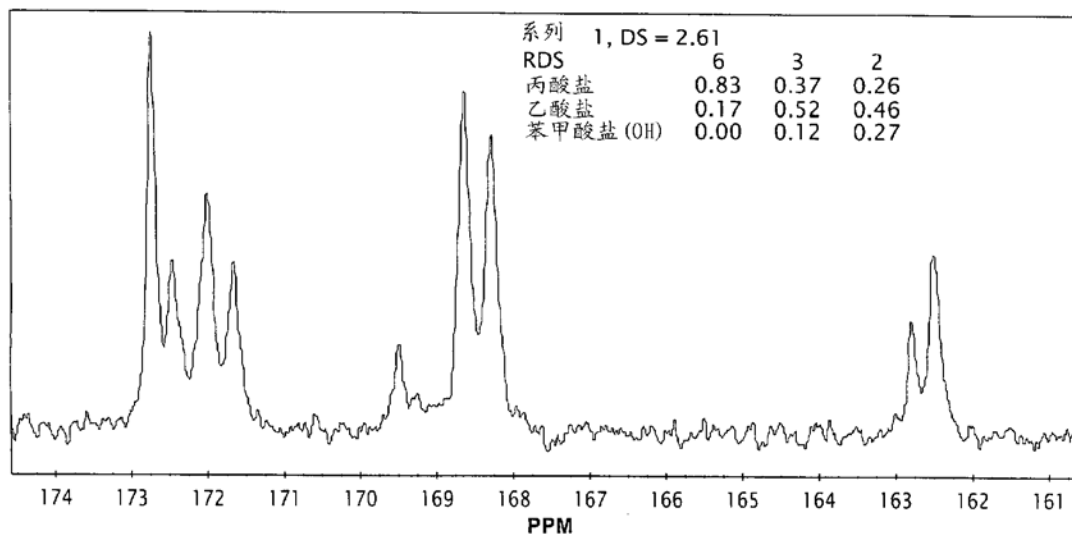


图33a

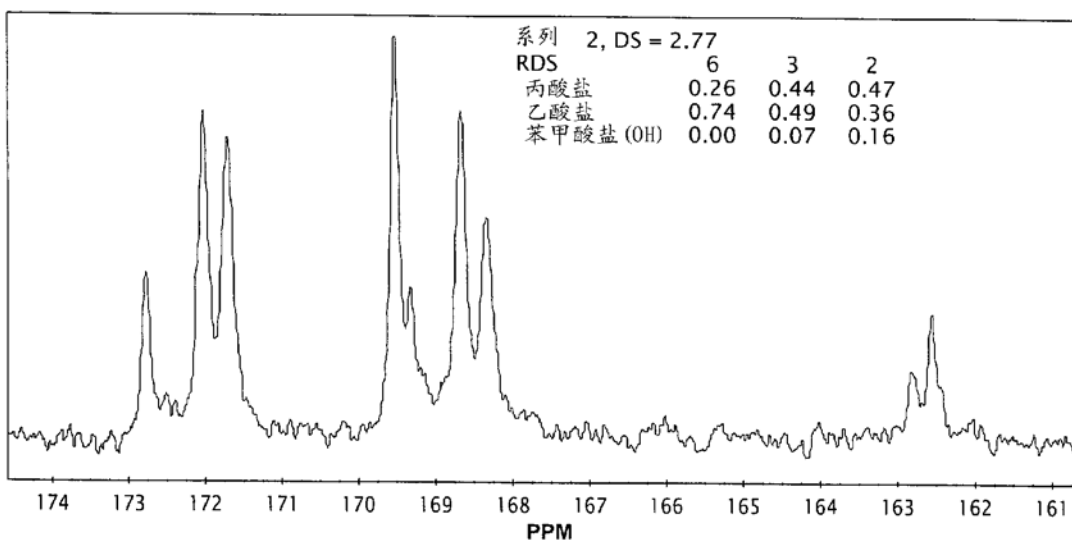


图33b

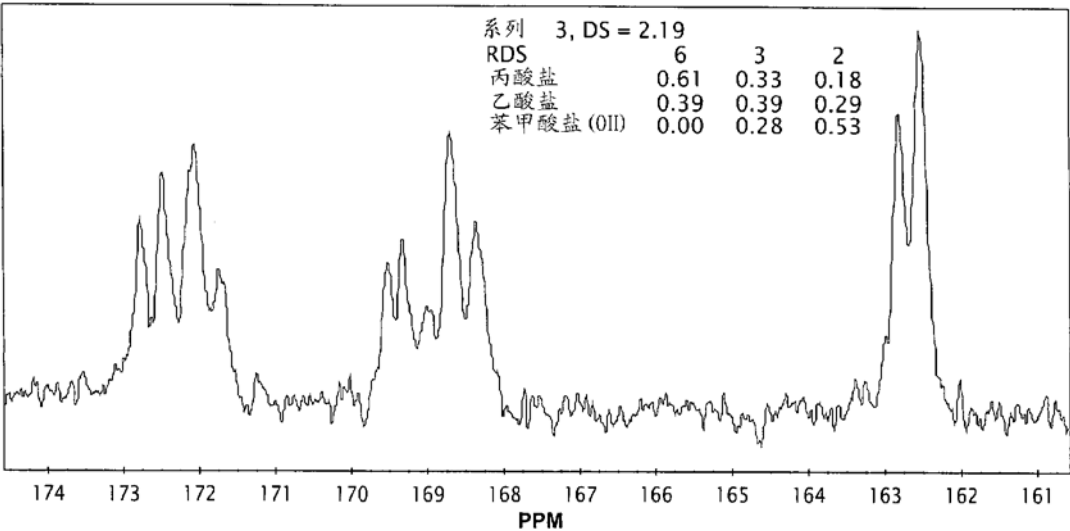


图33c

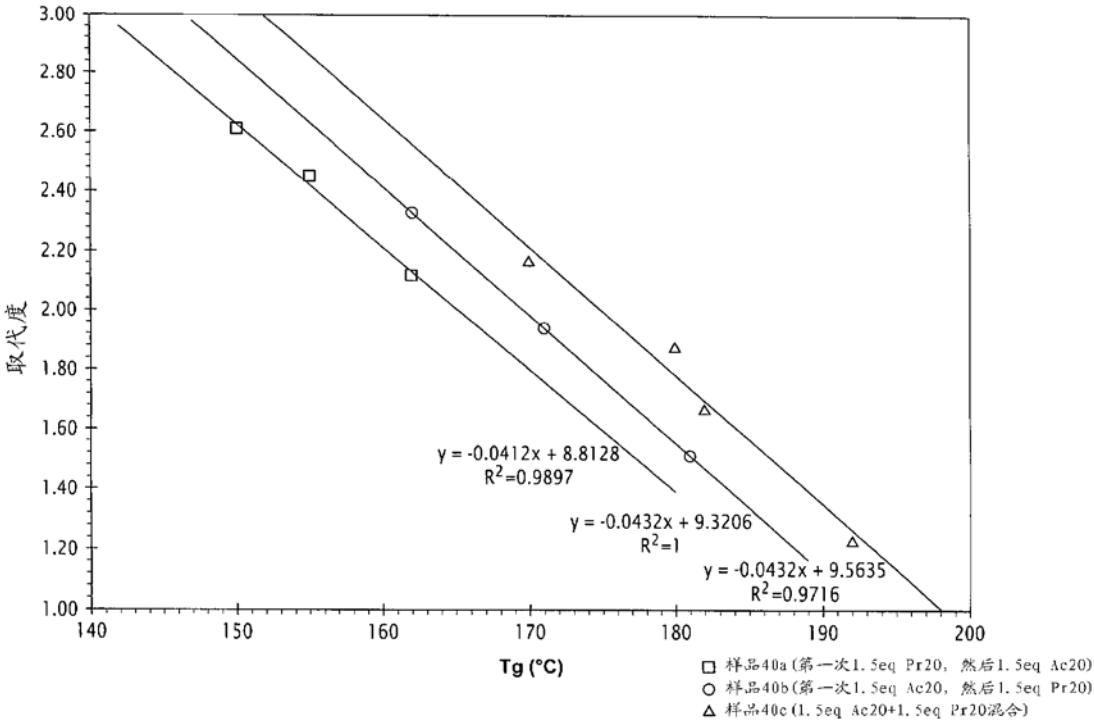


图34

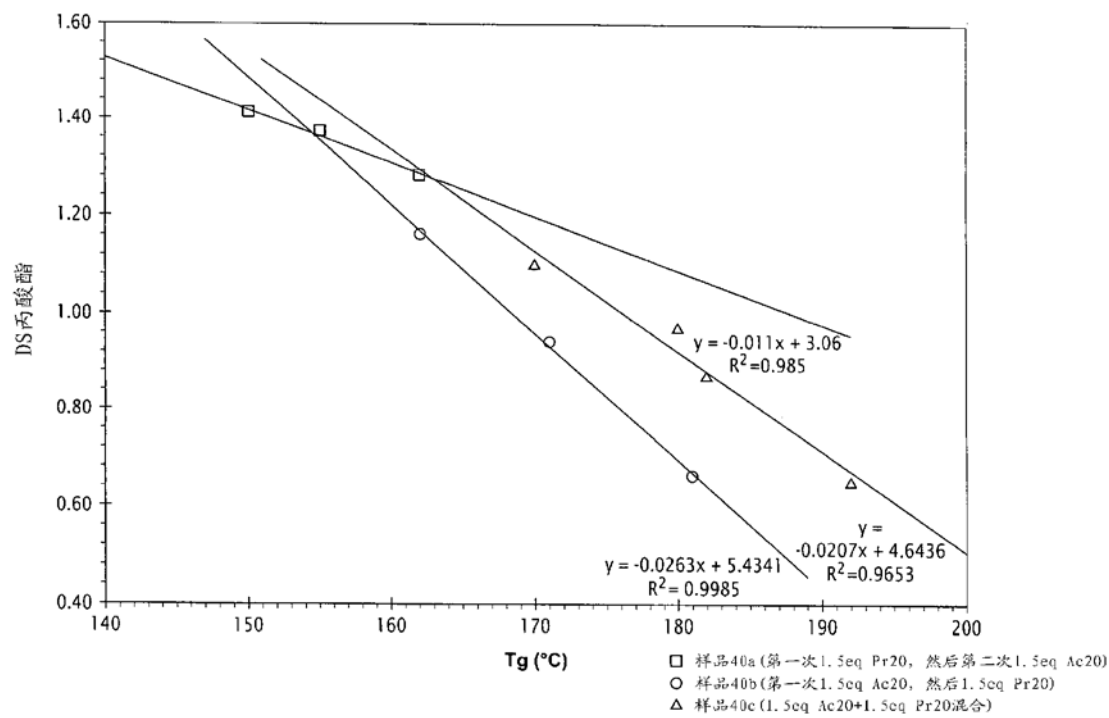


图35