



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1968966 B

(45) 授权公告日 2012.07.04

(21) 申请号 200580019221.2

C08B 11/02 (2006.01)

(22) 申请日 2005.04.04

C08B 11/193 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日
2006.12.12

(56) 对比文件

JP 7-119241 A, 1995.12.20, 全文.

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2005/011373 2005.04.04

US 2663907 A, 1953.12.29, 说明书第1栏第

21行~第32行, 第2栏第44行~第47行, 第3栏
第5行~第22行, 第3栏第48行~第4栏第36
行, 实施例4, 9.

(87) PCT申请的公布数据
W02006/107294 EN 2006.10.12

US 6174412 B1, 2001.01.16, 全文.

(73) 专利权人 赫尔克里士公司
地址 美国特拉华州

CN 1206563 A, 1999.02.03, 全文.

审查员 李胤

(72) 发明人 保罗·C.·吉勒特
托马斯·G.·马杰韦茨
阿尔琼·C.·萨乌

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 程大军

(51) Int. Cl.

C08B 1/00 (2006.01)

C08B 11/00 (2006.01)

C08B 11/04 (2006.01)

权利要求书 5 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

改进的原棉短绒组合物、制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明提供了一种含有粉碎的原棉短绒纤维的松散体的组合物, 其堆密度为至少 8g/100ml, 并且至少 50wt% 的纤维通过 10# 尺寸的美国标准筛 (2mm 开孔)。该组合物的制备包括: 得到一次切割、二次切割、三次切割或一次绒或其混合物的原棉短绒松散体, 以及粉碎所述原棉短绒松散体至使其中至少 50wt% 的纤维穿过 #10 尺寸 (2mm 的开孔) 的美国标准筛的尺寸。该组合物被用来制备纤维素醚衍生物。

1. 一种包括切割的原棉短绒纤维的松散体的组合物,其中所述松散体
 - a) 堆密度为至少 8g/100ml,并且
 - b) 所述松散体中至少 50wt%的纤维通过 10# 尺寸的美国标准筛,该标准筛具有 2mm 的开孔,

其中所述切割在旋转切割机中进行,其中原棉短绒的切割体的纤维中的纤维素含量上限为 95wt%,并且,其中由特性粘数(IV)确定的切割的原棉短绒纤维的分子量下降相对于未粉碎的原棉短绒为不多于 20%。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体中的纤维表面基本上没有原纤。
3. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体的堆密度为至少 12g/100ml。
4. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体的堆密度为至少 20g/100ml。
5. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体堆密度的上限为 75g/100ml。
6. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体堆密度的上限为 60g/100ml。
7. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体堆密度的上限为 50g/100ml。
8. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体中至少 50%的纤维通过 18# 尺寸的美国标准筛,该标准筛具有 1mm 的开孔。
9. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体中至少 50%的纤维通过 35# 的美国标准筛,该标准筛具有 0.5mm 的开孔。
10. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体中纤维的至少 50%通过 #60 的美国标准筛,该标准筛具有 0.25mm 的开孔。
11. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体中纤维的特性粘数相对于未粉碎的原棉短绒的特性粘数下降不超过 10%。
12. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体中的纤维中存在的纤维素的特性粘数下限为 15dl/g。
13. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体中的纤维中存在的纤维素的特性粘数下限为 20dl/g。
14. 权利要求 1 的组合物,其中所述松散体中的纤维中存在的纤维素的特性粘数上限为 40dl/g。
15. 一种制备权利要求 1 的组合物的方法,其包括:
 - a) 得到一次切割、二次切割、三次切割或一次绒的原棉短绒或它们的混合物的松散体,以及
 - b) 切割所述原棉短绒松散体至其中的至少 50wt%穿过 #10 尺寸的美国标准筛的大小,该标准筛具有 2mm 的开孔。
16. 权利要求 15 的方法,其中所述松散体含有不超过 10wt%的水分。
17. 权利要求 15 的方法,其中所述松散体含有不超过 20wt%的水分。
18. 权利要求 15 的方法,其中所述切割在惰性氛围下进行,以防止纤维素分子量损失的氧化降解。
19. 权利要求 15 的方法,其中所述松散体为一次切割原棉短绒。
20. 权利要求 15 的方法,其中所述松散体为二次切割原棉短绒。
21. 权利要求 15 的方法,其中所述松散体为三次切割原棉短绒。

22. 权利要求 15 的方法,其中所述松散体为一次绒原棉短绒。
23. 权利要求 15 的方法,其中所述松散体还包括机械清洁的原棉短绒和 / 或纯化的纤维素。
24. 权利要求 15 的方法,其中所述组合物中的松散体的纤维素含量为至少 60wt%。
25. 权利要求 15 的方法,其中所述组合物中的松散体的纤维素含量为至少 75wt%。
26. 权利要求 15 的方法,其中所述组合物中的松散体的纤维素含量为至少 85wt%。
27. 权利要求 15 的方法,其中所述组合物中的松散体的纤维素含量上限为 90wt%。
28. 一种制备纤维素醚衍生物的方法,其包括:
- a) 将权利要求 1 的组合物作为原料与碱混合,形成活化的纤维素混合物,
- b) 使所述活化的纤维素混合物与至少一种醚化剂反应,形成含有纤维素醚衍生物的纤维素醚衍生物产物,其中所述活化的纤维素混合物的混合功率比使用类似粉碎过的纯化纤维素的相同方法的混合功率低 5%。
29. 权利要求 28 的方法,其中所述活化的纤维素混合物的混合功率比使用类似粉碎过的纯化纤维素的相同方法的混合功率低 10%。
30. 权利要求 28 的方法,其中所述活化的纤维素混合物的混合功率比使用类似粉碎过的纯化纤维素的相同方法的混合功率低 15%。
31. 权利要求 28 的方法,其中所述原料首先用醚化剂处理,然后用碱处理,形成纤维素醚衍生物产物。
32. 权利要求 28 的方法,其中所述原料同时用醚化剂和碱处理,形成纤维素醚衍生物产物。
33. 权利要求 28 的方法,其中所述碱选自以下组中:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化铵、氢氧化锂、胺和氢氧化季铵、以及它们的混合物。
34. 权利要求 28 的方法,其中所述碱选自以下组中:胺、氢氧化季铵、以及它们的混合物。
35. 权利要求 28 的方法,其中所述醚化剂选自以下组中:烷基卤、卤代烯烃、环氧烷、缩水甘油醚、 α -卤代链烷酸的金属盐、乙烯基磺酸盐、以及它们的混合物。
36. 权利要求 28 的方法,其中所述醚化剂选自以下组中:氯代甲烷、氯代乙烷、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、一氯代乙酸及其盐、丁基缩水甘油醚、及缩水甘油基硅烷。
37. 权利要求 28 的方法,其中所述醚化剂为(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷、(3-缩水甘油氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷或(3-缩水甘油氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷。
38. 权利要求 28 的方法,其中所述纤维素醚衍生物选自以下组中:羧甲基纤维素(CMC)、疏水改性的羧甲基纤维素(HMCMC)、甲基纤维素(MC)、乙基纤维素(EC)、羟乙基纤维素(HEC)、羧甲基羟乙基纤维素(CMHEC)、羧甲基疏水改性的羟乙基纤维素(CMHMHEC)、疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC)、甲基羟乙基纤维素(MHEC)、甲基羟丙基纤维素(MHPC)、乙基羟乙基纤维素(EHEC)、疏水改性的乙基羟乙基纤维素(HMEHEC)、甲基乙基羟乙基纤维素(MEHEC)、羟丙基纤维素(HPC)、以及疏水改性的羟丙基纤维素(HMHPC)。
39. 权利要求 28 的方法,其中所述醚衍生物被阳离子改性,用于阳离子改性的阳离子试剂包括疏水性基团,且所述醚衍生物的疏水性基团为具有 2 至 20 个碳原子的烷基。
40. 权利要求 39 的方法,其中阳离子试剂为缩水甘油基丙基三甲基氯化铵。

41. 权利要求 28 的方法,其中纤维素醚衍生物产物被进一步处理以增加其纯度。
42. 权利要求 41 的方法,其中所述进一步处理包括通过使用液体介质从所述纤维素醚衍生物产物萃取非聚合物的盐,其中使得所述纤维素醚衍生物基本上为不溶性的。
43. 权利要求 28 的方法,其中所述原料或纤维素醚衍生物产物用减粘剂进一步处理,以降低所述纤维素醚产物的特性粘度。
44. 权利要求 43 的方法,其中所述减粘剂通过化学方法实施。
45. 权利要求 43 的方法,其中所述减粘剂通过机械方法实施。
46. 权利要求 43 的方法,其中所述减粘剂通过辐照实施。
47. 权利要求 43 的方法,其中所述减粘剂通过酶方法实施。
48. 权利要求 28 的方法,其中所述纤维素醚衍生物产物包含至少 65%的纤维素醚衍生物。
49. 权利要求 28 的方法,其中所述纤维素醚衍生物产物包含至少 75%的纤维素醚衍生物。
50. 权利要求 28 的方法,其中所述纤维素醚衍生物产物包含至少 95%的纤维素醚衍生物。
51. 权利要求 38 的方法,其中所述纤维素醚衍生物产物是取代度为 0.1 至 2.5 的羧甲基纤维素。
52. 权利要求 38 的方法,其中所述醚衍生物产物是羟乙基摩尔取代度为 0.1 至 6 的 HEC。
53. 权利要求 38 的方法,其中所述醚衍生物产物是乙基取代度为 0.1 至 2 的 EHEC。
54. 权利要求 53 的方法,其中所述 EHEC 的羟乙基摩尔取代度为 0.1 至 6。
55. 权利要求 38 的方法,其中所述醚衍生物产物是羟丙基摩尔取代度为 0.1 至 5 的 HPC。
56. 权利要求 38 的方法,其中所述醚衍生物产物 HEC 进一步与疏水性试剂反应形成疏水改性的 HEC (HMHEC)。
57. 权利要求 56 的方法,其中所述 HMHEC 包含具有 2 至 30 个碳原子的疏水性基团。
58. 权利要求 57 的方法,其中所述疏水性基团通过亲水性间隔基团与 HMHEC 骨架分开。
59. 权利要求 58 的方法,其中所述亲水性间隔基团为聚环氧乙烷部分。
60. 权利要求 57 的方法,其中所述 HMHEC 的疏水性基团为直链或支链的烃链。
61. 权利要求 57 的方法,其中所述 HMHEC 的疏水性基团为选自以下组中的部分:具有 5 至 30 个碳原子的芳基、具有 8 至 20 个碳原子的芳烷基或烷芳基、以及具有 1 至 15 个碳原子的全氟烷基部分。
62. 权利要求 57 的方法,其中所述 HMHEC 的疏水性基团为碳十六 (C16) 或碳十四 (C14) 烷基。
63. 权利要求 57 的方法,其中所述 HMHEC 的疏水性基团是不同的或混合的。
64. 权利要求 63 的方法,其中所述 MHEC 的疏水性基团是混合的,并且含有具有 3 至 18 个碳原子的一个烷基,以及具有 8 至 24 个碳原子的另一个基团,两个基团之间的差异为至少 2 个碳原子。
65. 权利要求 39 的方法,其中所述醚衍生物产物是 HMEHEC,其中所述疏水性基团包含

2 至 30 个碳原子。

66. 权利要求 65 的方法,其中所述疏水性基团通过亲水性间隔基团与 HMEHEC 骨架分开。

67. 权利要求 66 的方法,其中所述亲水性间隔基团为聚环氧乙烷部分。

68. 权利要求 65 的方法,其中所述 HMEHEC 的疏水性基团为直链或支链的烃链。

69. 权利要求 65 的方法,其中所述 HMEHEC 的疏水性基团为选自以下组中的部分:具有 5 至 30 个碳原子的芳基部分、具有 8 至 20 个碳原子的芳烷基或烷芳基部分、以及具有 1 至 15 个碳原子的全氟烷基部分。

70. 权利要求 65 的方法,其中所述 MEHEC 的疏水性基团为碳十六 (C16) 烷基或碳十四 (C14) 烷基。

71. 权利要求 65 的方法,其中所述 HMEHEC 的疏水性基团是不同的或混合的。

72. 权利要求 71 的方法,其中所述 MEHEC 的疏水性基团是混合的,并且含有具有 3 至 18 个碳原子的一个烷基,以及具有 8 至 24 个碳原子的另一个基团,两个基团之间的差异为至少 2 个碳原子。

73. 权利要求 38 的方法,其中所述纤维素醚衍生物为甲基取代度为 0.1 至 2.5 的甲基羟乙基纤维素 (MHEC)。

74. 权利要求 73 的方法,其中所述 MHEC 的羟乙基摩尔取代度 (MS) 为 0.1 至 6。

75. 权利要求 38 的方法,其中所述纤维素醚衍生物是 DS 为 0.1 至 2.5 的甲基纤维素 (MC)。

76. 权利要求 38 的方法,其中所述纤维素醚衍生物是甲基 DS 为 0.1 至 2.5、乙基 DS 为 0.1 至 2.5、羟乙基 MS 为 0.1 至 6 的 MEHEC。

77. 权利要求 38 的方法,其中所述纤维素醚衍生物为甲基取代度为 0.1 至 2.5 的甲基羟丙基纤维素 (MHPC)。

78. 权利要求 77 的方法,其中所述 MHPC 的羟丙基摩尔取代度 (MS) 为 0.1 至 6。

79. 权利要求 28 的方法,其中所述原料被分散在非活性有机稀释剂中。

80. 权利要求 79 的方法,其中所述非活性有机稀释剂选自以下组中:丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、以及它们的混合物。

81. 权利要求 80 的方法,其中所述非活性有机稀释剂包含水。

82. 权利要求 28 的方法,其中切割的原棉短绒纤维的松散体的堆密度为至少 20g/100ml。

83. 权利要求 28 的方法,其中切割的原棉短绒纤维的松散体的堆密度上限为 75g/100ml。

84. 权利要求 28 的方法,其中切割的原棉短绒纤维的松散体的堆密度上限为 60g/100ml。

85. 权利要求 28 的方法,其中切割的原棉短绒纤维的松散体的堆密度上限为 50g/100ml。

86. 权利要求 84 的方法,其中切割的原棉短绒纤维的松散体的堆密度上限为 75g/100ml。

87. 权利要求 84 的方法,其中切割的原棉短绒纤维的松散体的堆密度上限为

60g/100ml。

88. 权利要求 84 的方法, 其中切割的原棉短绒纤维的松散体的堆密度上限为 50g/100ml。

改进的原棉短绒组合物、制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及原棉短绒的新颖组合物,并涉及制备该组合物的方法及其用途。更具体而言,本发明涉及高堆密度的原棉短绒及制备这种原棉短绒的方法,以及从这种原棉短绒制备工业上可用的水溶性及水溶胀性纤维素醚衍生物的用途。

背景技术

[0002] 纤维素醚代表着重要的一类水溶性聚合物 (WSP)。这种 WSP 的实例包括羧甲基纤维素 (CMC)、羟乙基纤维素 (HEC)、甲基纤维素 (MC) 和羟丙基纤维素 (HPC)。通过向这种纤维素醚中引入额外的官能团,可以生成大量的混合的纤维素醚衍生物。目前,纤维素醚是通过使纤维素与适当的醚化剂反应来制备的。用于制备纤维素醚的纤维素材料被称为是“配料 (furnish)”。目前,有纯化的棉短绒和纯化的木浆被用来制备纤维素醚。

[0003] 水溶性纤维素醚提高水的粘度的能力主要由其分子量、聚合物链的化学衍生及取代均匀性控制。就很多工业应用而言,需要降低导致较高溶液粘度的高分子量纤维素醚在给定应用中的用量。因此,已在寻找增加纤维素醚溶液粘度的技术替代方案。纤维素醚增加溶液粘度的途径包括通过接枝疏水性基团到纤维素醚骨架上的非共价的链间交联、以及通过各种适宜的离子试剂的适宜纤维素醚链的离子交联。但是,含接枝疏水物的纤维素醚较为昂贵,并且在通常存在于很多水基配制品中的各种表面活性剂的存在下不能提供高的溶液粘度。但是,为了用交联剂使纤维素醚交联,存在必须仔细控制交联剂的浓度及交联条件的限制,以防止形成过度交联的水不溶性物种。另外,很多交联剂是高度活性且有毒的。因为永久性(即共价的)和临时性(例如疏水性或离子性的)交联最终都会导致流变特征不同于其线性对应物的非线性聚合物。因此,对涉及使用水性介质中的纤维素醚的很多工业应用而言,重要的是制备高分子量的纤维素醚。原则上可以通过保留纤维素醚制造期间的纤维素分子量来实现,前提条件是原料纤维素具有非常高的分子量。不幸的是,目前用来制造纤维素醚的商购纤维素配料的分子量低于天然存在的纤维素的分子量。因此,它们不适合于制造高分子量的纤维素醚。

[0004] 纤维素是天然存在的聚合物,它以纤维形式存在于植物中。化学上,它是通过 1,4- β -配糖键连接到一起的葡萄糖单元的均聚物。每一个葡萄糖单元具有 3 个对醚化剂有活性的羟基。在天然形态下,它具有最高的分子量。

[0005] 最纯的天然纤维素是棉绒或短纤维,其是由基于干重约 95wt% 的纤维素组成的。但是,由于其高成本,棉花短纤维未被用于制造纤维素衍生物。目前用于制造纤维素衍生物的纤维素材料是从树木或原棉短绒分离的。通过纯化木材得到的纤维素称为木浆。由于其成本低,这些配料最常被用作制造纤维素衍生物的纤维素原料。

[0006] 80 多年以来,原棉短绒被认为是优异的高分子量纤维素来源。通常被称为“棉短绒”的原棉短绒是在较长的短纤维(“棉绒”)被轧棉除掉后剩余在棉籽上的短纤维残余物。棉短绒是比短纤维更短、更厚且更着色的纤维。还有,相对于短纤维它们更加牢固地附着在棉籽上。从棉籽分离棉短绒使用多种技术,其包括棉绒锯和磨料研磨方法,两种方法都产生

适宜的材料。取决于用来将棉短绒与棉籽分离所经过的次数,所述棉短绒被称为“一次切割”、“二次切割”和“三次切割”的原棉短绒。如果所述棉短绒是一次分离的,或将一次切割和二次切割的棉短绒人工地以约 1 : 4 的重量比混合,则所得的材料被称为“一次绒”。一次绒和一次切割原棉短绒被用在医疗及化妆品应用,以及制造室内装饰品、床垫等中,而二次切割棉短绒通常被用于制造纯化的棉短绒或化学棉,一般来说,一次切割棉短绒比二次切割短棉绒含有更少的非纤维素杂质。各种类型的原棉短绒中半纤维素、木质素或有色杂质及外来物的量按照以下顺序增加:一次切割<二次切割<三次切割。典型地,经 American Oil Chemists' Society (AOCS) “bB 3-47 :Cellulose Tield Pressure-Cook Method”所测量的原棉短绒的纤维素含量为约 69-78wt%。

[0007] 另一类通过在除纤颤器 (defibrillator) 中搅打棉籽带纤维的外壳而从棉籽收集到的长度较短的原棉短绒被称为“外壳纤维”。在较小的范围内,有时候用酸来分离棉短绒。由此方法得到的棉绒通常是不太令人满意的,除非是刻意寻求制造低分子量的纤维素衍生物,因为酸处理能导致分子量的降解。

[0008] 过去,化学方法中使用棉短绒仅仅是在广泛的机械和化学清理之后,以产生高纯度的配料。从原棉短绒得到的纯化的纤维素被称为化学棉或纯化的棉短绒。考虑到棉花的商业重要性,那么在过去的世纪中为此开发的很多机械分离方法以对棉绒和棉短绒与其它污染物进行分离就不为怪了。

[0009] 令人遗憾的是,在纤维素与原棉短绒或木屑的分离与纯化过程中,纤维素发生了显著的分子量损失,该损失取决于用于分离纤维素的工艺条件。在木材中,由于高浓度的其它组分,纯化中的分子量损失尤为剧烈。另外,由于纯化过程中的漂白所导致的氧化,不需要的官能团如羧基或羰基在纤维素骨架上形成,从而使纤维素链的多分散性改变。纯化原棉短绒制造化学棉或转化木屑成为木浆的另一缺点在于“原态”纤维素纤维的结晶性和形态的改变会导致存在于纤维素中的羟基的化学活性改变。这种纤维素微结构的变化可以导致其活性或对改性剂的可接近性、和 / 或具有不同结构及在末端应用中具有不同表现行为的改性衍生物的形成。显著地,与这种纯化有关的加工极大地增加了纯化纤维素的成本。因此,从经济的角度看,从原棉短绒制造纤维素醚是有吸引力的选择。

[0010] 为了制造高质量的纤维素醚,关键的是控制纤维素配料的物理性能,例如杂质的含量、表面积(纤维长度)及结晶度。因为纤维素是半结晶的材料,所以制造纤维素醚中的一个关键问题是使得纤维素的羟基对于与衍生化试剂的反应具有相等的可接近性。自从 Mercer 最初的关于用苛性碱处理纤维素的工作以来,在过去的 150 年内已经开发了各种方法,以使纤维素从形态上更容易接近反应物。这些方法属于三类:降解处理、机械处理和溶胀处理。在目前经济的方法中,羟基的可接近性和活性是通过用碱性试剂活化纤维素来实现的,最典型是通过氢氧化钠来实现。

[0011] 诸如使纤维素暴露于碱和氧气的混合物的降解处理或机械方法通常是不令人满意的,因为它们会导致对很多应用的关键性能(如粘度)的损失。多数商业方法既采用机械方法处理,又采用溶胀处理,以努力提高存在于葡萄糖单元中所有纤维素羟基的可接近性。

[0012] 虽然其中纤维素完全溶解在非活性溶剂中的纤维素醚的溶剂系合成在文献中是公知的,但是这种方法在商业上没有得到实践,原因在于与溶剂有关的成本、环境和回收问题。商业的纤维素衍生化方法利用的是采用非活性有机稀释剂和 / 或高固体反应器的异相

反应条件。

[0013] 在浆液方法中,纤维素纤维悬浮在(浆液化)用碱性溶液活化的非活性有机溶剂或有机溶剂的混合物中,并使用适宜的试剂醚化。浆液的浓度定义为纤维素在总反应混合物中的重量分数。典型地,现存制造纤维素醚的商业浆液方法使用切割的纯化的纤维素纤维、在约 4-9wt% 的纤维素浆液浓度下运转。通常存在于纯化的纤维素配料中的“毛发状”纤维形态以及其低堆密度使得不能够以大于 9wt% 的浆液浓度对它们进行处理或均匀衍生化。

[0014] 浆液浓度的选择和操作性由以下因素控制:

[0015] a) 纤维素的纤维长度,

[0016] b) 纤维素的堆密度,以及

[0017] c) 机械搅拌纤维素浆液以得到均匀分散的反应物及有效传热的能力。

[0018] 给定纤维素醚的水溶解性和性能特征由用于制备该纤维素醚浆液的特征控制。通常,高质量的纤维素醚难以在较高的浆液浓度下制得,原因在于纤维素基材的不均匀改性。一般来说,浆液方法对于制造某些类型的纤维素醚的高固体方法以实现良好的搅动、传热和具有最小量醚化的水溶性的合格产品(没有不溶物)是优选的,所述醚化是由取代度测量的。

[0019] 在浆液方法中,纤维素浆液的浓度表示所得纤维素衍生物的生产能力。浆液浓度越高,生产能力越高,因此制造(生产(mill))成本越低。因此,从经济的观点看,以比目前实际生产中所采用的更高浆液浓度制造高分子量纤维素醚的能力是所希望的。

[0020] 在高固体方法中,纤维素用几乎不含或不含有有机溶剂的碱性溶液活化,形成糊状物,然后醚化。通常,在高固体方法中由于难以实现试剂的均匀混合/分散,所以更难以得到均匀的反应。在浆液方法中,游离的非活性液体稀释剂提供了有助于反应物混合的低粘度介质。在两种方法中,纤维长度的减小都改进试剂的混合。

[0021] 从经济性上看,浆液方法制备纤维素醚的一个缺点在于不能够以大于 9wt% 的浆液浓度制造纤维素醚。原则上,通过切割使纤维素纤维的长度大幅降低,就可以以大于 9wt% 的浆液浓度制造纤维素醚。但是,缩短纤维长度所需要的对纤维素进行的大量切割是昂贵的,并且会引起纤维素分子量的损失。很多应用中都不期望在纤维素切割期间发生分子量损失,因为它使得纤维素醚要有更高的用量才能达到某些应用性能。另一个对商业方法的考虑因素是反应器负荷:为了最大化生产量,满意的是对于给定进料的反应器生产尽可能多的产品。一种致力于解决这些问题的手段包括切割纤维素纤维以增加堆密度。这种方法能够增加反应器负载,同时改进反应器内的混合。

[0022] 人们提出了各种方法,以通过使纤维长度变短来提高堆密度。一种用于增加纤维素纤维堆密度的途径涉及切割或粉碎。US 5976320 公开了一种制备纸浆的方法:通过在水中悬浮纤维状材料如棉纤维,然后将其输送至精磨机如锥形或盘型精磨机,其中纤维材料被搅打,由此而被缩短和纤维化。变短的纤维材料然后被漂白,并加工成为均匀的纸浆。

[0023] 另一种增加纤维素堆密度及改进由纤维素纸浆制备的纤维素醚溶液流变行为的途径描述在美国专利申请 2002/0103368 中。该发明涉及制备纤维素絮状物(floc)的方法,该方法包括以下步骤:(a) 得到碱化和回收的纤维素纸浆,和(b) 处理所述碱化过的纸浆以形成纤维素絮状物。与通过相似的非碱化絮状物制备的纤维素絮状物相比,这种方法制备

的纤维素絮状物发现具有较高的堆密度。由碱化并回收的纤维素纸浆制得的羧甲基纤维素 (CMC) 溶液粘度比非碱化纤维素纸浆制得的 CMC 溶液粘度显著更大。

[0024] US 2663907 公开了在高温下使纤维素变脆,并通过在高压下使其经过两个旋转的辊而转变为高密度粉末的方法。不幸的是,这种特殊的方法导致纤维素链的降解,这使得所得到的低分子量纤维素配料不适于作为制造很多纤维素衍生物的原料。

[0025] 喷射研磨机已被用来降低纤维素和纤维素醚的粒子尺寸,虽然在原棉短绒的情况下注意到在实例中聚合度下降了 26wt%。但是,这种方法在研磨棉短绒时导致显著的纤维素分子量损失。

[0026] 作为用于制备薄棉纸的部分方法,Paterson-Brown 等在 US 6174412B1 中公开了一种制备棉短绒基纸浆的方法,其中在开始时对所述棉短绒进行机械清洁、用苛性碱蒸煮、漂白、并且用 Hollander 型打浆机精制几个小时,直到平均纤维长度在 0.3-3.0mm 的范围内。

[0027] 微粉状或切割的纤维素以前已用于间歇和连续方法中,用来形成活化的纤维素,然后使该纤维素与适宜的试剂反应,以形成多种纤维素衍生物。

[0028] 已经公开了由原棉短绒制备甲基纤维素及其混合的羟乙基-或羟丙基-醚。德国专利申请 4034709A1 描述了由原棉短绒制备高分子量的甲基纤维素、乙基纤维素和羟烷基纤维素。US 5028342 描述了使用 20-80 重量%的羧甲基纤维素与 80-20 重量%的选自以下至少一种的多羧酸的混合物:丙烯酸的均聚物、甲基丙烯酸的均聚物、和/或丙烯酸和甲基丙烯酸和/或其盐的共聚物,用于钻探泥浆。据提及,低粘度的粗(工业级)羧甲基纤维素 (CMC) (DS 约 0.9-1.3) 由原棉短绒和/或木纤维素通过浆液方法得到。但是,制备 CMC 的细节及用于制备所述 CMC 的浆液浓度没有公开。

[0029] 尽管以上公开物描述了由原棉短绒至纤维素醚的各种类型的制备方法,但是它们之中没有一种描述了用高堆密度的原棉短绒来制备纤维素醚。这种材料提供了独特的组成,该组成特别适合于以极大降低的成本、可以既使用浆液方法又使用高固体方法来商业制造质优价高的的纤维素衍生物,因此使得可以在没有额外投资的情况下增加装置资产的利用。

发明内容

[0030] 本发明涉及包含未纯化的原棉短绒纤维松散体的组合物,其中所述松散体

[0031] a) 堆密度为至少 8g/100ml,并且

[0032] b) 在所述松散体中至少 50wt%的纤维具有通过 #10 尺寸美国筛(开孔 2mm)的平均长度。

[0033] 本发明还涉及制造以上所述未纯化原棉短绒松散体的方法,该方法包括:

[0034] a) 得到经 AOCs 官方方法 Bb 3-47 测量含有至少 60%纤维素的一次切割、二次切割、三次切割和/或一次绒的未纯化的、天然的原棉短绒或其混合物的松散体,以及

[0035] b) 粉碎所述松散体,至其中至少 50wt%的纤维具有通过 #10 尺寸的美国标准筛的长度。

[0036] 本发明还包括使用以上所述的未纯化、天然的原棉短绒的切割松散体作为原料来制备纤维素醚衍生物的方法。可以通过使用所述未纯化的、天然原棉短绒的切割体制备的

纤维素醚衍生物包括但不限于：羧甲基纤维素 (CMC)、疏水改性的羧甲基纤维素 (HMC MC)、甲基纤维素 (MC)、乙基纤维素 (EC)、羟乙基纤维素 (HEC)、甲基羟丙基纤维素 (MHPC)、甲基羟乙基纤维素 (MHEC)、甲基乙基羟乙基纤维素 (MEHEC)、羟丙基纤维素 (HPC)、乙基羟乙基纤维素 (EHEC)、疏水改性的羟乙基纤维素 (HMHEC)、羧甲基羟乙基纤维素 (CMHEC)、疏水改性的乙基羟乙基纤维素 (HMEHEC) 以及疏水改性的羟丙基纤维素 (HMHPC)。

具体实施方式

[0037] 令人惊奇的发现是,本发明提供了相对于现有用于制造高质量纤维素衍生物的方法的多种改进,该纤维素衍生物可适合于大范围的应用中。具体而言,本发明消除了昂贵的原棉短绒的纯化,因此为纤维素醚制造商提供了显著降低制造成本的手段。另外,本发明令人惊奇的好处是它能够提供独特的组合物,该组合物包括适用于作为制造纤维素衍生物原料的高分子量的纤维素材料。这些短纤维长度的材料具有出乎意料高的堆密度,它使得人们能够制造出具有提升的装置生产能力、由此导致生产成本进一步降低的纤维素醚。

[0038] 为了降低生产成本,纤维素衍生物制造商一直在寻求:

[0039] (1) 降低原材料成本而不牺牲产品的性能,

[0040] (2) 增加生产能力而不用额外进行资本投资,以及

[0041] (3) 通过减少能耗而降低成本。

[0042] 通过使用具有独特组成的切割原棉短绒,本发明实现了以经济的方式制造纤维素醚的所有这些目的。原棉短绒提供相对于纯化的棉短绒或木浆而言相当可观的费用节省,并且代表了质优价高的分子量等级的纤维素。除这些优点外,出人意料地是发现如果原棉短绒切割至较短的纤维长度,则产生相对高堆密度的纤维素配料。该发现是非同寻常的,因为长久以来已经知道,堆密度与浆液搅拌度是相互关联的。没有良好的搅拌,就不可能将衍生化反应物紧密地混合进纤维素中,这最终会导致不具备要求的应用性能的不均一(不均匀)的产品。惊奇的是发现,相对于切割化学棉或木浆而言,所述切割原棉短绒具有非同寻常高的堆密度。

[0043] 因为增加的堆密度,切割原棉短绒可以在浆液方法中以显著更高的纤维素浓度(> 9wt%) 进行处理或醚化,从而导致产能增加。从原棉短绒所得纤维素醚的水溶液的粘度远高于由最高分子量的商购化学棉所得类似物的粘度。

[0044] 同样出人意料地是发现,相比于纯化过的纤维素,切割原棉短绒只需要较小的能量就可实现相同的粒度分布。本发明的另一方面是相对于在有机稀释剂和碱的混合物中混合类似粉碎过的纯化纤维素的悬浮体而言,在给定的混合速度下混合切割原棉短绒的悬浮体需要较小的能量。在碱和非活性有机稀释剂的混合物中平稳混合纤维素纤维的悬浮体至溶胀或活化纤维素在浆液法制造纤维素醚中是重要的方法步骤。当纤维素与碱、水和任选的非活性有机稀释剂混合时,形成了活性纤维素。

[0045] 更具体而言,据发现相对于混合与粉碎的原棉短绒具有相同粒度分布的经粉碎的纯化纤维素类似悬浮体所需要的能量而言,平稳混合经粉碎的原棉短绒在碱与有机稀释剂混合物中的悬浮体所需的能量低5%、优选低10%、更优选低15%。这些发现在实施例部分中有举例说明。

[0046] 本发明具有几个实际的优点:切割典型用于纯化的棉短绒或木浆配料的原棉短绒

至相同纤维长度可以使生产者在使用相同的反应器时增加生产批量的大小,由此使用现有的资源配置就可以增加装置的能力。基于原棉短绒本身较低的成本,以及由于较大的反应器投料而导致的操作成本的降低,能够实现成本的降低。或者,原棉短绒可以切割至比目前使用的纯化棉绒或木浆配料及相同的反应器负荷具有更长的纤维长度。因为切割消耗能量,并且导致纤维素的分子量降解,所以在此情况下可以实现能量成本的节省和材料的改进。由这些材料制备的纤维素衍生物可用于多种应用中。在受控制的工业情况下,可以得到与纯化棉短绒有关的增加的生产量的优点,并且可以通过在纤维素衍生化之后使用适宜的纯化步骤来满足控制的要求。

[0047] 对原棉短绒的切割已发现产生了可满意用于制备适于很多应用的质优价高的纤维素材料组合物。另外的加工可任选地进行,以进一步根据应用—具体要求来设计衍生物的性质。与纯化的配料相比,当在对等的条件下处理时,切割原棉短绒产生具有显著更高的堆密度的材料。这种性质使得能够具有更高的反应器负载,从而导致不用额外的资本投资就具有更高的生产能力。或者,可以使用不同的切割条件,以产生具有更大的切割机生产能力和更少的分子量降解的相当堆密度的材料。

[0048] 根据本发明,未切割原棉短绒纤维中存在的纤维素所具有的下限特性粘数(IV)为 15dl/g,优选 20dl/g,上限为 40dl/g。根据本发明,未切割的原棉短绒粉碎后,由 IV 所确定的松散切割体中纤维分子量的下降相对于未粉碎的原棉短绒为不多于 20%,优选不多于 10%。根据本发明,棉短绒切割体的纤维中纤维素含量为至少 60wt%,优选 70wt%,更优选 75wt%。棉短绒切割体的纤维中纤维素含量的上限为 95wt%,优选 90wt%。

[0049] 包括基本上不含诸如田间废弃物、碎屑、种子外壳等非纤维素外来物、得自原棉短绒机械清理的组合物的原棉短绒也可用于制备本发明的纤维素醚。包括搅打、筛分及空气分离技术的原棉短绒机械清洁技术对本领域技术人员是众所周知的。利用机械搅打技术和空气分离技术的组合,及纤维与碎屑之间的密度差异,可以将纤维与碎屑分离。机械清洁的原棉短绒与“原态”的原棉短绒及纯化纤维素的混合物可以用来制造纤维素醚。

[0050] 商业的棉短绒生产产生利用高压打包方法形成的打包产品。虽然所述捆包的压缩堆密度为 40–50g/100ml,但它们的纤维是非自由流动、可以方便地分散在非活性稀释剂溶剂中的材料。为了本发明的目的,至少 95wt%的切割原棉短绒应当通过 #10 尺寸、优选 #18 尺寸、更优选 #60 尺寸的美国标准筛。为了满足该规格并生产出高密度的自由流动的材料,需要进一步降低纤维长度。

[0051] 众多的切割设备可用来粉碎或切割所述原棉短绒至要求的范围,其包括但不限于:旋转切割机、锤式研磨机、球磨机、喷射研磨机和/或振动研磨机。优选所述切割机基本上不产生发热,并且所述切割可以在惰性环境下进行,以防止氧化性降解。优选的手段包括使用 Netzsch Condux-Cutting Granulator CS。这种切割可以导致所述材料相对于先前未压制样品所观察到的堆密度的增加。对于极端分子量敏感的应用,可以使用低温研磨,既降低温度又保持切割室在惰性环境中。

[0052] 根据本发明,原切割棉绒应当具有的堆密度下限为至少 8g/100ml,优选为 12g/100ml,更优选 20g/100ml。上限应当为约 75g/100ml,优选 60g/100ml,更优选 50g/100ml。所述切割原棉短绒的松散体可以是干的或湿的。术语“干的”这里是指含有不高于 10wt%水分的纤维松散体。或者说,这些纤维触摸时感觉是干燥的。术语“湿的”这里

是指含有高于 10wt% 水分的纤维松散体。这些纤维感觉是湿的,在某些情况下其可以具有显而易见的含水量。

[0053] 根据本发明,切割原棉短绒中至少 50%、优选 75%、更优选 95% 的纤维穿过 #10 尺寸 (2mm 的开孔)、优选 #18 尺寸 (1mm 的开孔)、更优选 #35 尺寸 (0.5mm 的开孔)、还更优选 #60 尺寸 (0.25mm 的开孔) 的美国标准筛。

[0054] 根据本发明,制造切割的未纯化原棉短绒纤维体的方法包括:

[0055] a) 得到未纯化的、天然的原棉短绒的一次切割、二次切割、三次切割或一次绒切割纤维以及其混合物的松散体,和

[0056] b) 在基本上不产生热量累积的切割机中,将其切割至其中至少 50wt% 的纤维穿过 #10 尺寸的美国筛的尺寸。

[0057] 已经发现,高分子量的羧甲基纤维素 (CMC) 可以由切割原棉短绒以 10-11wt% 的浆液浓度制造。可以在这些浓度下制造 CMC 的原因在于切割原棉短绒较高的堆密度。

[0058] 纤维素醚的水溶性和溶液质量由取代度、取代均匀性、原棉短绒中存在的非纤维素杂质的量控制。为了制得具有良好水溶性和溶液质量的纤维素醚,所述方法可以在优选 11wt% 的浆液浓度下运转。但是,通过研磨增加堆密度及使用适宜的添加剂,天然产生的纤维素纤维可以以大于 11wt% 的浆液浓度醚化。可以用高效的混合设备以大于 11wt% 的浆液浓度醚化天然产生的纤维素纤维。

[0059] 为了从原棉短绒制备各种纤维素醚,可以使用通过浆液法由纯化的纤维素制造纤维素醚的标准醚化试剂及典型步骤。制得的纤维素醚可以是粗的或经纯化的,这取决于从反应混合物除去副产物的程度。副产物在纤维素醚中存在的含量可以通过用适宜溶剂进行洗涤的程度来控制。纤维素醚洗涤溶剂的组成及纯化的模式取决于其化学组成 (取代度和分子量)。吃惊的是发现,相对于纯化的棉短绒或木浆活化所需要的能量而言,在用碱溶液活化原棉短绒纤维素时所需要的混合能量大幅下降。

[0060] 根据本发明,使用经粉碎的原棉短绒松散体作为原料来制造纤维素醚衍生物的方法包括:

[0061] a) 采用浆液或高固体方法,在纤维素浓度为大于 9wt% 的情况下用碱处理原棉短绒的切割体,形成活化的纤维素浆液,

[0062] b) 使活化的纤维素浆液与醚化剂反应,形成纤维素醚衍生物,和

[0063] c) 回收纤维素醚衍生物产物。

[0064] 用碱溶液处理原棉短绒 (步骤 a) 和用醚化剂处理原棉短绒 (步骤 b) 的顺序可以倒转。本发明还包括将碱和醚化剂同时加入反应体中的同时活化和醚化。

[0065] 在本发明制备醚衍生物的方法中,所述碱可以是有机或无机的或其混合物。无机碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化铵、氢氧化锂、及它们的混合物。有机碱必须是强碱,但是不限于胺和氢氧化季铵。

[0066] 在醚衍生物的制备中,醚化剂包括烷基卤 (例如氯代甲烷和氯代乙烷)、卤代烯烃 (例如卤化乙烯和卤化丙烯)、环氧烷 (例如环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷)、缩水甘油醚、 α -卤代链烷酸的金属盐、乙烯基磺酸盐及它们的混合物。其它的醚化剂为一氯代乙酸及其盐、丁基缩水甘油醚及缩水甘油基硅烷 (例如 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和 3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷)。

[0067] 任选所述纤维素醚衍生物产物可以进一步处理以增加纯度。其它的处理可以包括从纤维素醚产品通过使用液体介质来萃取非聚合物的盐,其中所述纤维素衍生物基本上是不溶的。

[0068] 本发明的方法制备的纤维素醚衍生物产物包括羧甲基纤维素(CMC)、疏水改性的羧甲基纤维素(HMCMC)、甲基纤维素(MC)、乙基纤维素(EC)、羟乙基纤维素(HEC)、甲基乙基羟乙基纤维素(MEHEC)、羟丙基纤维素(HPC)、甲基羟乙基纤维素(MHEC)、甲基羟丙基纤维素(MHPC)、乙基羟乙基纤维素(EHEC)、甲基乙基羟乙基纤维素(MECHEC)、疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC)、疏水改性的乙基羟乙基纤维素(HMEHEC)和疏水改性的羟丙基纤维素(HMHPC)。最终的纤维素醚衍生物产物反应体包含至少 85wt% 的纤维素衍生物。CMC 的取代度为 0.1 至 2.5。HEC 的羟乙基摩尔取代度(MS)为 0.1 至 6。MC 的取代度(DS)为 0.1 至 2.5。MEHEC 的乙基和甲基 DS 为 0.1 至 2.5,羟乙基 MS 为 0.1 至 6。

[0069] 本发明的纤维素醚可以进一步用其它醚化剂改性,形成混合的醚衍生物。

[0070] 根据本发明,所述纤维素醚衍生物可以进一步用使用适宜的阳离子试剂的阳离子基团改性。阳离子试剂的实例是缩水甘油基丙基三甲基氯化铵。所述阳离子试剂还可以含有疏水性基团,例如具有 2 至 20 个碳原子的烷基。纤维素醚的阳离子衍生物的实例包括与缩水甘油基丙基三甲基氯化铵反应的 HEC、HMHEC 和 CMC。

[0071] 本发明的纤维素醚的特性粘数(IV)可以进一步通过化学、机械、暴露至辐射源及酶的方法或其组合来降低,以满足具体应用中的具体需求。

[0072] HEC 可以进一步与疏水试剂反应形成疏水改性的 HEC(HMHEC)。HMHEC 或 HMEHEC 的疏水基团可以具有 2 至 30 个碳原子。HMHEC 和 HMEHEC 的疏水基团可以是具有 2 至 30 个碳原子的直链或支链的烃链。HMHEC 的疏水基团可以是具有 2 至 30 个碳原子的烷基部分、具有 5 至 30 个碳原子的芳基部分、具有 8 至 20 个碳原子的芳烷基或烷芳基部分、或具有 1 至 15 个碳原子的全氟烷基。优选的部分是十六烷基(C16)。HMHEC 的疏水部分可以是混合的疏水物,其中 HMHEC 的混合疏水基团具有含 3 至 18 个碳原子的烷基或芳烷基,另一个基团含有 8 至 24 个碳原子,因此两个基团之间的差必须至少为 2 个碳。

[0073] 根据本发明,甲基羟乙基纤维素(MHEC)的疏水性基团的甲基取代度为 0.1 至 2.5,羟乙基的摩尔取代度(MS)为 0.1 至 6。

[0074] 根据本发明,乙基羟乙基纤维素(EHEC)的乙基取代度为 0.1 至 2。EHEC 的羟乙基摩尔取代度为 0.1 至 6。羟丙基纤维素(HPC)的 HP 摩尔取代度为 0.1 至 5。甲基羟丙基纤维素(MHPC)的甲基取代度为 0.1 至 2.5,羟丙基摩尔取代度为 0.1 至 6。

[0075] 以下进一步在实施例中说明本发明,其中所有提及的部分或百分数均为基于重量,除非另有说明。这些实施例只是举例说明,不应用来限制本发明,除了权利要求中所阐述的。

[0076] 标准程序

[0077] 1、切割纤维素纤维

[0078] 纤维素纤维使用装配有不同尺寸筛子的 Netzsch Condux-CS 150/100-2 试验切割成粒机进行切割。收集的纤维素纤维尺寸通过以适宜尺寸的筛网装配切刀来控制。在某些情况下,使用不同尺寸筛网的多重切割通道以得到特殊的纤维长度。

[0079] 2、切割的纤维素纤维长度的筛分特征

[0080] 纤维长度间接地通过放置 200g 材料在合适尺寸的美国标准筛 (ASTM 方法 E437-85, 附录 1) 中, 使用 CE Tyler 的 2A 型便携式振动筛振动 20 分钟, 然后确定通过所述筛子的材料的重量分数。

[0081] 3、纤维素纤维长度的显微特征

[0082] 切割的纤维素纤维的纤维长度分布使用以下基于光学图像分析程序分别用它们各自的数均 - 和重均 - 矩 (moment) 表征。

[0083] a) 将约 20mg 的纤维素样品与约 15ml 的浸渍油混合, 形成油包纤维的浆液。

[0084] b) 将所述油包纤维的浆液搅拌 5 分钟, 然后再将其置于载玻片上。

[0085] c) 在立体显微镜下检查十字偏振光中的载玻片, 显微镜的放大倍数设定为在 1/2" CCD 的单色摄像机中每像素 0.0174mm。纤维素纤维的图像使用由 Scope-Pro 4.1 软件控制的可编程监控的 X-Y 转化段系统均匀随机取样方案所确定的视场, 以 480×640 的像素分辨率获取。每副图像使用 Image-Pro Plus 4.5.1 软件获取每个目标的面积、长径比、孔面积、周长、棉细带 (ferret) 长度和棉细带宽度。不直的纤维素纤维的真实长度得自周长参数。最少测量 30,000 根纤维, 以导出纤维长度分布统计。

[0086] 4、切割的纤维素纤维的堆密度的测量

[0087] 纤维素纤维和原棉短绒的堆密度通过用 ETD-1020 型 Lobe Phama Electrolab 堆积密度检测器 (USP) 确定如下:

[0088] 1) 确定 100ml USP 1 量筒的皮重 (空重) 至 $\pm 0.01\text{g}$ 的范围内。

[0089] 2) 将 ~ 90ml 未压缩的切割纤维素置于 100ml 的 USP1 量筒中。

[0090] 3) 将所述量筒置于堆积密度仪中, 并且以 300 滴 / 分钟的速度 “滴落” 200 滴。

[0091] 4) 所得的堆积体积通过视觉观察所述纤维至 $\pm 1\text{ml}$, 而纤维净质量至 $\pm 0.01\text{g}$ 的范围内来确定。

[0092] 5) 堆密度用纤维重量除以堆积体积来计算。

[0093] 5、原棉短绒的纤维素含量的确定

[0094] 原棉短绒的纤维素含量使用 AOCS 官方方法 Bb 3-47 附录 2 中所包括的内容来确定。该方法基本上涉及在升高了的温度和压力下, 在特殊设计的反应器中苛性萃取 (caustic extraction) 原棉短绒样品。

[0095] 6、原棉短绒特性粘数的确定

[0096] 特性粘数 (IV) 反映了聚合物的分子量。为了测量纤维素的 IV, 测量纤维素的羟甲基衍生物在二甲亚砜 (DMSO) 中的溶液的相对粘度。纤维素的羟甲基衍生物通过使纤维素与甲醛反应而得到。试验上, 借助于与 5.0% LiCl 添加到 60g DMSO 中的 0.95g 低聚甲醛, 将 0.08g 纤维素溶解在 DMSO 中, 在搅拌下于 110°C 加热 30 分钟。所述低聚甲醛在样品制备步骤中分解为甲醛, 随后所述甲醛与纤维素反应, 形成 DMSO 可溶的羟甲基纤维素衍生物。

[0097] 将所得的原料溶液用 DMSO 和水稀释, 以制备羟甲基纤维素在 DMSO 与 0.5% 的 LiCl 和 3.0% 的 H_2O 中的溶液, 其浓度为 0.007 至 0.008g/dl。所述溶液用恒温至 50°C 的 Viscotek Y501C 毛细管粘度计进行分析。粘度计的输出结果是压力转换数值, 通过它人们可以对每种稀释液计算出相对粘度。从相对粘度的重复测量结果, 根据 Solomon & Ciuta, J. App. Polym. Sci., 6, 683 (1962) 的单点 IV 方程式确定纤维素的 IV。

[0098] 7、切割能量的确定

[0099] 切割能量定义为切割给定量的纤维素材料所需能量的量值。切割能量通过使用装配有适宜过滤筛的 CS 150/100-2 型 Netzsch-Condux 成粒机,测量与切割纤维素材料相关联的随时间的功率消耗来确定。所述切割机被改良为可以测量电动机负载功率。这些测量结果由计算机以 0.25HZ 的速度自动记录。总计 250g 纤维素以恒定的速度在 170 秒钟的时间内进料到切割机中。在进料纤维素之前,使电动机运行至少 60 秒钟,以建立起“无负载”功率消耗。将所述“无负载”功率从切割期间测量的功率中减去,以确定切割功率。将切割功率用切割时间和切割的纤维素质量进行归一化,从而得到切割能量。

[0100] 8、混合功率的确定

[0101] 混合功率定义为将给定量的纤维素材料悬浮在给定量的含水碱和有机稀释剂混合物中所需要的功率。混合功率使用由带夹套的 1 升树脂釜构成的装置来确定。温度通过 RTE-8DD 型 Neslab Endocal 冷冻循环浴来控制。浆液使用配有 3/8" 搅拌轴、并配有两个间隙为 1 1/2" 的 3.4" A-310 叶轮的 LIU08F 型 Lightnin 搅拌器搅拌。以下比例的组分被按照所描述的步骤加入树脂釜中:

[0102] 纤维素(干基) 47.2g

[0103] 水 32.6g

[0104] 异丙醇 468.9g

[0105] 甲醇 27.8g

[0106] 氢氧化钠(50%溶液) 52.9g

[0107] 1. 设定循环浴冷却温度至使浆液温度为 21°C 的数值并开始循环。如果这是白天的第一次操作,根据使用手册,校准没有连接搅拌器的电动机。称重溶剂和水,然后进料。称重进料的纤维素。

[0108] 2. 为法兰、中轴及密闭树脂釜涂上油脂。调节轴直到叶轮搁在玻璃底部上,在轴上作上标记。调节轴至所述标记之上 1/2"。开动搅拌直到浆液被混合(ca. 200rpm)。

[0109] 3. 通过施加 10" Hg 的真空,并向釜中排氮气 10 分钟,使釜内变为惰性。

[0110] 4. 使用滴加漏斗,在 7 分钟的时间内进料 50% 的 NaOH。

[0111] 5. 进行碱性化整整 30 分钟。

[0112] 6. 以 100rpm 的步进逐渐提高搅拌至达到 800rpm,实现无飞溅的良好混合。在记录速度、温度和功率之前在各个速度上进行读数,校准读数两分钟。

[0113] 7. 以 100rpm 的步进使搅拌从 800rpm 降至 200rpm。在记录速度、温度和功率之前在各个速度上进行读数,校准读数两分钟。

[0114] 实施例 1 至 7

[0115] 切割原棉短绒

[0116] 对分别得自 Planters Cotton Oil Mill、Producer Cooperative Oil Mill 和 Southern Cotton Oil Co. 的原棉短绒的一次、二次和一次绒切割物如上所述地分别进行切割和表征(平均纤维长度和堆密度)。通过各种尺寸的筛收集到的切割原棉短绒的堆密度见表 1 中所示。

[0117] 比较例 A-F

[0118] 切割纯化的棉短绒

[0119] 将得自 Buckeye Technologies 的薄片 UVE 和 HVE 纯化棉短绒（ $\sim 95\text{wt}\%$ 的纤维素及 $\sim 5\text{wt}\%$ 的水分）如上所述进行切割。通过各种尺寸的筛收集的切割纯化棉短绒的堆密度见表 1 中所示。

[0120] 表 1- 纤维素配料切割实施例

实施 例	切割配料	切割机 筛子 (μm)	切割 能量 ($\text{W} \cdot \text{S/g}$)	数均 长度 (μm)	重均 长度 (μm)	堆密度 ($\text{g}/100\text{ml}$)
1	二次切割短绒 - Producer Cooperative Oil Mill	150	102.9	334	606	21.7
2	二次切割短绒 - Producer Cooperative Oil Mill	200	78.1	407	741	17.6
3	二次切割短绒 - Producer Cooperative Oil Mill	250	72.0	506	905	13.2
4	二次切割短绒 - Producer Cooperative Oil Mill	300	67.3	463	864	13.0
5	二次切割短绒 - Producer Cooperative Oil Mill	450	46.9	541	1072	7.1
6	一次切割短绒 - Planters Cotton Oil Mill Inc.	150	102.7	367	607	21.3
7	一次短绒 - Southern Cotton Oil Co.	150	106.0	253	387	24.5
A	纯化的短绒 - Buckeye HVE	150	255.3	261	494	12.4
B	纯化的短绒 - Buckeye HVE	200	197.9	312	652	9.2
C	纯化的短绒 - Buckeye HVE	250	175.6	315	640	9.2
D	纯化的短绒 - Buckeye HVE	300	205.6	327	740	8.4
E	纯化的短绒 - Buckeye HVE	450	115.7	318	869	4.6

F	纯化的短绒 -Buckeye UVE	150	280.0	202	348	13.8
G	木浆 -Borregaard VHV-S	150	172.0	299	543	11.2
I	木浆 -Borregaard VHV-S	200	143.3	355	713	8.8
J	木浆 -Borregaard VHV-S	250	106.4	433	901	6.9
K	木浆 -Borregaard VHV-S	300	101.2	357	809	6.3
L	木浆 -Borregaard VHV-s	450	79.1	382	892	4.3

[0121] 比较例 G-L
[0122] 切割纯化的木浆

[0123] 使用得自 Boregaard 的纯化的 VHV-S 木纸浆重复实施例 1-5。通过 150 至 450 微米的筛子收集的切割木浆样品的堆密度为 11.7 至 4.3g/100ml。从表 1 中所示的数据可以看出,在相同的纤维长度上,切割的原棉短绒具有大致 2 倍于纯化的棉短绒(UVE 纤维素或 HVE 纤维素)或木浆的堆密度。

[0124] 实施例 8

[0125] 二次切割的原棉短绒在 7.5wt% 的纤维素浆液浓度下的羧甲基化

[0126] 向装有异丙醇 (IPA) (473g) 和甲醇 (24) 混合物的树脂釜的滚筒 (bowl) 中加入切割的原棉短绒 (52.7g; “原态”的重量) (堆密度为 26g/100ml), 搅拌混合物形成浆液。在密封反应器后, 将纤维素浆液冷却至 20℃, 并以 100-600rpm 搅拌以实现良好均匀的混合。通过 5 次循环抽空 (水泵) 和氮气清扫使反应器的内容物成为惰性, 确保从反应器中完全排除氧气。向 20℃ 下充分搅拌的原棉浆液中加入氢氧化钠溶液 (44.97g 氢氧化钠溶解在 73.4g 水中)。加入氢氧化钠后, 在 20℃ 下搅拌纤维素浆液 1 小时, 形成活化的纤维素。

[0127] 然后, 在氮气氛围下将一氯代乙酸 (MCA) 溶液 (51.53g MCA 溶解在 51.53g 异丙醇中) 在 20℃ 下加入活化的纤维素浆液中。在 70℃ 下加热所得的混合反应混合物 1 小时, 冷却至室温并过滤。在 80% (w/w) 的甲醇 / 水混合物 (800g) 中使残余物成为浆液, 并且用冰乙酸 (2.7g) 处理。所得浆液用 80% (w/w) 的甲醇 / 水洗涤 3 次并过滤。然后在 25℃ 下在硫化床干燥器中干燥滤饼 5 分钟、在 50℃ 下干燥 10 分钟、70℃ 下干燥 20 分钟。

[0128] 所述羧甲基化的原棉短绒 (CM-RCL) 的羧甲基取代度 (DS) 为 1.05。1% 的 CM-RCL 溶液在 30rpm、25℃ 下的布氏粘度为 7040cp。

[0129] 比较例 M

[0130] UVE 纤维素在 7.5wt% 的纤维素浆液浓度下的羧甲基化

[0131] 使用 UVE 纤维素 (堆密度为 11g/100ml) 重复实施例 8。

[0132] 所述 CMC 的羧甲基 DS 为 1.14。1% 的 CMC 溶液在 30rpm、25℃ 下布氏粘度为 5560cp。

[0133] 实施例 9

[0134] 二次切割的原棉短绒在 10wt% 的纤维素浆液浓度下的羧甲基化

[0135] 使用以下组分重复实施例 8。使用组分 1 至 5 制备活化的纤维素。

[0136] 1. 切割的二次切割原棉短绒 (堆密度 26g/100ml) -69.8g

[0137] 2. 异丙醇 -404.6g

[0138] 3. 甲醇 -22.5g

[0139] 4. 水 -95.5g

[0140] 5. 氢氧化钠 (97% 纯度) -58.5g

[0141] 6. 一氯代乙酸 (99.5% 纯度) -65.1g

[0142] 7. 异丙醇 -65.1g

[0143] 8. 冰乙酸 -3.1g

[0144] CM-RCL 的羧甲基 DS 为 0.94。1% 的 CM-RCL 溶液在 30rpm、25℃ 下的布氏粘度为 7300cp。

[0145] 实施例 10

[0146] 二次切割的原棉短绒在 11wt% 的纤维素浆液浓度下的羧甲基化

[0147] 使用以下组分重复实施例 8。使用组分 1 至 5 制备活化的纤维素。该活化的纤维

素与一氯代乙酸反应形成 CM-RCL。

[0148] 1. 切割的二次切割原棉短绒（堆密度 26g/100ml）-52.7g（“原态”）

[0149] 2. 异丙醇 -298g

[0150] 3. 甲醇 -15.9g

[0151] 4. 水 -61g

[0152] 5. 氢氧化钠 -37.0g

[0153] 6. 一氯代乙酸（99.5%纯度）-43.5g

[0154] 7. 异丙醇 -43.5g

[0155] CM-RCL 的羧甲基 DS 为 1.08。1% 的 CM-RCL 溶液在 30rpm、25℃ 下的布氏粘度为 6100cp。

[0156] 实施例 11

[0157] 切割的一次切割原棉短绒在 7.5wt% 的纤维素浆液浓度下的羧甲基化

[0158] 使用切割的一次切割原棉短绒（堆密度为 22g/100ml）重复实施例 8。

[0159] CM-RCL 的羧甲基 DS 为 1.05。1% 的 CM-RCL 溶液在 30rpm、25℃ 下的布氏粘应为 6760cp。

[0160] 实施例 12

[0161] 切割的三次切割原棉短绒在 7.5wt% 纤维素浆液浓度下的羧甲基化

[0162] 使用切割的三次切割原棉短绒（堆密度为 14g/100ml）重复实施例 8。

[0163] CM-RCL 的羧甲基 DS 为 1.02。1% 的 CM-RCL 溶液在 30rpm、25℃ 下的布氏粘度为 7440cp。

[0164] 比较例 N

[0165] 未切割的二次切割原棉短绒在 7.5wt% 的纤维素浆液浓度下的羧甲基化

[0166] 重复实施例 8，除使用未切割的（接收的）二次切割原棉短绒作为配料。在羧甲基化的过程中，搅拌器马达过载并由此切断了电源，从而防止了在操作终止时导致的任何潜在的 MCA 混合。结果证明，不能够顺利地混合活化的未切割的原棉短绒。

[0167] 比较例 O

[0168] 切割的 UVE 纤维素在 11wt% 纤维素浆液浓度下的羧甲基化

[0169] 重复实施例 10，除了使用 UVE 纯化的棉短绒替代原棉短绒。在操作期间观察到了较差的浆液混合，~ 50% 的材料粘附到了反应器壁上。

[0170] CMC 的羧甲基 DS 为 1.15。1% 的 CMC 溶液在 30rpm、25℃ 下的布氏粘度为 5020cp。

[0171] 实施例 13

[0172] 切割的二次切割原棉短绒的乙氧基化

[0173] 向装有叔丁醇（611.2g）、异丙醇（28.8g）、丙酮（21.6g）和水（59.07g）的混合物的 Chemco 反应器中加入切割的二次切割原棉短绒（干基 80g）。在密封反应器后，通过 5 次循环抽空（水泵）和氮气清扫使反应器中的氛围成为惰性。然后在搅拌下将 50% 的苛性碱溶液（44.8g）缓慢加入纤维素浆液中。将所得浆液在 20℃ 下混合 45 分钟，然后加入环氧乙烷（76g）。在 55℃ 加热所得混合物 25 分钟，然后在 95℃ 加热 30 分钟。接下来，将反应混合物冷却至 50℃，并用 70% 的硝酸（50.4g）处理。随后将反应混合物冷却至室温，并在真空下过滤。用 80 : 20 (w/w) 的丙酮 / 水混合物洗涤残余物 3 次，然后用丙酮对纯化的聚合物

进行脱水。在流化床干燥器中在 70℃ 下干燥经脱水的聚合物 0.5 小时。

[0174] 定义为每摩尔纤维素葡萄糖单元接枝的环氧乙烷的摩尔数平均数值的所述产物的羟乙基摩尔取代度 (MS) 为 2.67。1% 的乙氧基化的原棉短绒溶液在 30rpm、25℃ 下的布氏粘度为 5620cp。

[0175] 比较例 P

[0176] 切割 HVE 纤维素的乙氧基化

[0177] 使用 HVE 纤维素重复实施例 13。

[0178] 形成的羟乙基纤维素 (HEC) 的羟乙基 MS 为 2.59。1% 的乙氧基化的原棉短绒溶液在 30rpm、25℃ 下的布氏粘度为 2040cp。

[0179] 从以上数据可以看出,与由纯化的棉短绒 (HVE 纤维素) 制得的 HEC 相比,原棉短绒的乙氧基化提供的产品具有更高的 1% 溶液的粘度。

[0180] 比较例 Q

[0181] 从切割的 UVE 纤维素制备甲基羟乙基纤维素 (MHEC)

[0182] 向 L_dige Drais TR 2.5 反应器中加入切割的 UVE 棉短绒 (312g)。然后将反应器排空,并用氮气吹扫以除去反应器中的氧气。向装有 UVE 的所述反应器中加入二甲醚 (256g)、氯代甲烷 (329g) 和环氧乙烷 (52g),形成浆液。最后,向纤维素浆液中加入 50% 的氢氧化钠溶液 (401g),同时保持反应器夹套温度在 20℃。将所得混合物加热至 50℃,然后在 40 分钟内从 50℃ 加热至 87℃。达到 87℃ 后,保持反应混合物在 87℃ 下 45 分钟以完成醚化。接下来,将反应器放空并同时保持在 87℃ 下,随后冷却至 20℃,借此取出内容物。将反应器内容物分散在 6.6kg 的热水中 (水温 90-95℃),并用 1N 的盐酸中和浆液至 pH 为 6.7-7.5。通过过滤收集固体产物,并用另外 6.6kg 热水洗涤滤液。在氮气吹扫的烘箱中 80℃ 下干燥 MHEC 一整夜。

[0183] 所得产物的甲基取代度 (DS) 和羟乙基 MS 分别是 1.57 和 0.33。1% 溶液的布氏粘度为 6360cp (4 号轴, 30rpm, 25℃)。

[0184] 实施例 14

[0185] 从切割的二次切割原棉短绒制备甲基羟乙基纤维素 (MHEC)

[0186] 使用以下组分重复比较例 Q。

[0187] 1. 切割的二次切割原棉短绒 -317g

[0188] 2. 二甲醚 -252g

[0189] 3. 氯代甲烷 -328g

[0190] 4. 环氧乙烷 -52g, 以及

[0191] 5. 50% 的氢氧化钠溶液 -393g

[0192] 所得产物的甲基取代度 (DS) 和羟乙基 MS 分别是 1.57 和 0.34。1% 溶液的布氏粘度为 13500cp (4 号轴, 30rpm, 25℃)。

[0193] 比较例 R

[0194] 从未切割的二次切割原棉短绒制备甲基羟乙基纤维素 (MHEC)

[0195] 重复实施例 14,除了使用未切割的原棉短绒外。在向反应器进料之前,所述未切割棉绒破碎成 ~ 1ml 的碎块。反应周期结束后,打开反应器。此时观察到有 46g 未反应的纤维素挂在配料管上。这是由于所述未切割原棉短绒较低的堆密度所造成的。

[0196] 实施例 15

[0197] 从切割的二次切割原棉短绒制备甲基羟丙基纤维素 (MHPC)

[0198] 使用与比较例 Q 中相似的步骤制备 MHPC 样品, 在所述步骤和反应器进料中变化如下:

[0199] 1. 切割的二次切割原棉短绒 -156g

[0200] 2. 二甲醚 -138g

[0201] 3. 第一氯代甲烷进料 -105g

[0202] 4. 环氧丙烷 -15g

[0203] 5. 50% 的氢氧化钠溶液 -267g, 以及

[0204] 6. 第二氯代甲烷 -102g

[0205] 在本实施例中使用环氧丙烷代替环氧乙烷。氯代甲烷在两个步骤中加入。第二次加入发生在反应器已达到 80℃ 18 分钟。在第二次加料后保持反应器在 80-85℃ 下 70 分钟。样品的中和与纯化如比较例 Q, 除了使用半量的热水。

[0206] 所得产物的甲基取代度 (DS) 和羟丙基 MS 分别是 1.63 和 0.09。2% 溶液的布氏粘度为 92600cp (4 号轴, 30rpm, 25℃)。

[0207] 实施例 16

[0208] 切割的原棉短绒的混合功率的确定

[0209] 二次切割的原棉短绒切割物通过 450 μm 筛子的混合功率在 21℃ 下通过标准步骤中指定的方法确定, 结果如下:

混合速度 (rpm)	混合功率 (W)
800	12.1
700	9.9
600	8.5
500	6.5
400	4.7
300	3.1
200	1.6
300	3.1
400	4.7
500	6.5
600	8.5
700	9.9
800	12.1

[0210] 比较例 S

[0211] 切割的纯化的原棉短绒混合功率的确定

[0212] 重复实施例 16,除了用 Buckeye HVE 替代二次切割原棉短绒,结果如下:

混合速度 (rpm)	混合功率 (W)
800	16.2
700	13.5
600	11.0
500	8.7
400	6.8
300	4.8
200	2.9
300	4.8
400	6.7
500	8.6
600	10.6
700	12.6
800	15.3

[0213] 这种材料的混合功率基本上比实施例 16 中所观察的切割原棉短绒的结果更高。

[0214] 虽然通过参考优选实施方案描述了本发明,应当理解,其形式和详细情况的各种改动和变化都是可以进行的,只要不背离要求保护的本发明精神的范围。这种改动和变化被认为是在所附权利要求的范围和范畴之内。