



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01125527.7

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1186356C

[22] 申请日 2001.8.8 [21] 申请号 01125527.7
[30] 优先权
[32] 2000.8.10 [33] DE [31] 10038978.3
[71] 专利权人 沃尔夫瓦尔斯罗德有限公司
地址 联邦德国瓦尔斯罗德
[72] 发明人 W·丹霍恩 H·施莱斯格
J·-B·潘尼克 G·维斯巴赫
审查员 朱 芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 制备烷基羟烷基纤维素的方法
[57] 摘要

制备烷基羟烷基纤维素的方法，通过碱存在下纤维素与卤代烷及一种或多种烯化氧反应，此方法的特征如下：a) 以每 1AGU 用 1.5 至 5.5 当量的碱金属氢氧化物使纤维素碱化，所述碱化用苛性碱水溶液，在含有经计算之量卤代烷的悬浮剂存在下进行，所述计算量按下式计算， $[\text{碱金属氢氧化物当量数}/1\text{AGU} - 1.4] \sim [\text{碱金属氢氧化物当量数}/1\text{AGU} + 0.8]$ b) 已碱化的纤维素与一种或多种烯化氧在高于 65℃ 下反应，c) 再次加入卤代烷，其量为已加入的每 1AGU 的卤代烷当量数与已加入的每 1AGU 的碱金属氢氧化物当量数之差，其中此量最低为每 AGU0.2 当量，以及 d) 将得到的烷基羟烷基纤维素从反应产物混合物中分离出来，并视需要提纯。

ISSN 1008-4274

1、 制备烷基羟烷基纤维素的方法，在碱存在下，纤维素与卤代烷及一种或多种烯化氧反应，其特征在于

5 a) 以每1葡萄糖酐单位 AGU 用 1.5 至 5.5 当量碱金属氢氧化物使纤维素碱化，所述碱化用苛性碱水溶液，在含有经计算之量卤代烷的悬浮剂存在下进行，所述计算量按下式计算：

$$[\text{碱金属氢氧化物当量数}/1 \text{ AGU}-1.4] \sim [\text{碱金属氢氧化物当量数}/1 \text{ AGU}+0.8]$$

b) 已碱化的纤维素与一种或多种烯化氧在高于 65℃ 温度下反应，

10 c) 再次加入卤代烷，其量至少为已加入的每 1 AGU 的卤代烷当量数与已加入的每 1 AGU 的碱金属氢氧化物当量数之差，其中此量最低为每 1 AGU 0.2 当量，以及

d) 将得到的烷基羟烷基纤维素从反应产物混合物中分离出来，并视需要提纯。

15 2、 按权利要求 1 的方法，特征在于用二甲醚作为悬浮剂。

3、 按权利要求 1~2 之一的方法，特征在于，所述卤代烷选自氯代甲烷、氯代乙烷、溴代乙烷、碘代丙烷。

4、 按照权利要求 1 或 2 的方法，特征在于，步骤 a) 中，氯代甲烷用作卤代烷，二甲醚/氯代甲烷之比，按重量份计在 70:30 至 20:20
80 范围内。

5、 按照权利要求 1 或 2 的方法，特征在于，所用烯化氧选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷的一种或多种烯化氧，单独用或者用它们的混合物。

25 6、 按照权利要求 1 或 2 的方法，特征在于，在步骤 b) 和 c) 中，已碱化的纤维素在 65~110℃ 范围内与一种或多种烯化氧及至少一种卤代烷反应，其中步骤 c) 所需卤代烷量的加入在此温度范围内进行。

7、 按权利要求 1 的方法，特征在于，制备甲基羟丙基纤维素 MHPC 作为烷基羟烷基纤维素。

制备烷基羟烷基纤维素的方法

技术领域

5 本文描述的发明提供了烷基羟烷基纤维素制备方法, 优选甲基羟乙基纤维素 (MHEC) 和甲基羟丙基纤维素 (MHPC), 特别优选带有按甲基限定的 DS (取代度) 和按羟烷基限定的 MS (摩尔取代度) 的甲基羟丙基纤维素, 优选羟乙基和羟丙基, 特别优选羟丙基。按本发明的方法能
10 以其高化学产率和良好再现性, 实现以取代比例和总取代度以及反应分子数 (最终粘度) 所代表的产物结构特色的多样性。所得产物根据其取代度, 可以是可溶于水直至可溶于有机溶剂的, 并有种类繁多的应用, 例如在无机和可分散的结构物料中作为稠度调节剂和加工助剂, 或用于制备化妆品和药物制剂。

背景技术

15 品种丰富的称为纤维素醚类的物质, 包括其中含有商业上已开发的代表性甲基羟丙基纤维素 (MHPC) 等二元烷基羟烷基纤维素类, 已在大学和工业界研究了几十年并经多次报道过。已给出了关于其化学背景和制备原理 (制备法和工艺步骤) 的综述, 以及各种衍生物性能和应用机会的全面资料评述和介绍, 例如 Houben-Weyl, 《有机化学方法,
20 大分子材料》, 第 4 版, E20 卷, 2042 页 (1987)。

 为制备烷基羟烷基纤维素, 如甲基羟丙基纤维素而描述和使用的方法都基于非均相 (物质的多相混合物) 或均相 (例如单相溶液) 反应的运用。工艺本身可以以分批方式或连续方法进行。而且在非均相反
25 应模式情形下, 所谓气相法 (没有液态反应介质) 又与所谓淤浆法 (在液态反应介质存在下) 不同。

 所报道的并在工业上已开发的所有制备烷基羟烷基纤维素如甲基羟烷基纤维素的各方法都以下述化学反应原理为基础:

 在预备性的子步骤中, 活化纤维素起始物料, 优选用苛性碱溶液进行。然后, 形成的碱金属纤维素与相应的烯化氧和氯代甲烷强制反
30 应, 其中视需要使用的过量碱可用多于化学计算量的氯代甲烷方便地中和。在随后的提纯步骤中, 除去形成的盐和其它副产物, 优选用水洗涤除去。

DE-A 2402740、US-A 2949452 和 EP-B 134465 描述了制备 MHPC 的所谓气相法，其中在醚化反应过程中不存在液态或凝聚态介质。使用此方法时取代度(DS 或 MS 值)可在很宽范围内变化。然而，由于缺乏液态热传递介质，化学反应的放热性仅能不充分控制，此外，还有
5 所用的碱和反应物分布的问题。总的说来，这些问题通过下列现象表现出来：仅有中等取代再现性，分子量不可控制或较严重的降解，以及因此而导致产品一系列性能变化。而且，由于分子量的严重减小，通过气相法不能获得高粘度产品。

讨论气相法时所述的问题在液态反应介质存在下即使有，其程度
10 也要小得多。因此，在所谓淤浆法中，惰性有机溶剂，过量的反应物氯代甲烷或它们适当的混合物，按常规可起分布介质和热传递介质的作用。一方面，在活化与反应阶段，若反应介质存在由于纤维素更均匀的碱化和反应物较好地传输入碱金属纤维素中，引起具有较高再现度和较高化学产率的均匀取代作用。另一方面，此方法整个地更为可
15 控，结果是有效的热消散，以及由于避免了局部过热而明显抑制了分子量减小，这样也可获得很高粘度的产品。由于这些化学工艺和产品性能上的好处，工业规模用的制备法大都发展为淤浆法。

在醚化阶段，因反应物烯化氧和氯代甲烷全部彼此共存，标准淤浆法的不利之处是取代度 MS 仅能调节至有限的程度。例如，在甲基
20 羟丙基纤维素情形下，通过反应物形式上类似的反应，产生具有高 DS(甲基)和低 MS(羟丙基)的专有产物。相反的产物变体即高 MS(羟丙基)和平均为低 DS(甲基)用这样类型的方法由于反应动力学的缘故，尽管增加氧化丙烯使用量也不能得到。然而上述高度丙氧基化的 MC 衍生物，由于其许多物质特性，却是令人感兴趣的产品。

按 USA 4096325，如果羟丙基化和甲基化以保持其完全分开的方式进行，则可以制得高度丙氧基化的 MC 衍生物。例如 EP-A 567869 描述的产生碱金属纤维素的分段反应正是这种类型的方法，开始时与
25 氧化丙烯反应，然后在溶剂中与氯代甲烷反应。用这种方法 DS 和 MS 值可以在很宽范围内变化。

在以分段反应处理法表示变异法的情形下，羟丙基化反应一般在
30 高温下进行。另一方面，本身为放热反应的甲基化反应则以反向冷却在较低温度下进行。由于过程时间长和能量的逆向流动，此法大规模

生产的经济可行性较差。另外，随着独立的反应步骤增加，如同气相反应中那样，关于取代的均匀性和再现性，温度控制和分子量减小(最终粘度)等问题便出现了。

5 由于上述迄今已发展和报道的变异制备法的不利之处，因此人们一直希望获得在化学工艺和产品特异性与经济性两方面有淤浆法优点，同时具有气相法中涉及的有关获得产率和取代度 MS 和 DS 相对比例分布很宽的有灵活性的方法。

因此本发明背景是烷基羟烷基纤维素，如甲基羟乙基纤维素和甲基羟丙基纤维素制备工艺之措施，该措施在达到具有高度再现性和高化学产率的同时，还可促进取代度 MS 和 DS 及产物粘度的广泛变化。

令人惊异地是，发现对问题的解决办法是这样的类型，即迄今能获得的产物，关于其化学工程和经济活力仅得到一个有限程度的解决，而非根本，其以淤浆法形式对反应体系的化学计量和极强热强制工艺处理，仅能得到较低程度的修正。

15 发明内容

本发明提供了一种与已有技术相比有所改进的方法，在苛性碱溶液和一种或多种悬浮剂存在下，由纤维素和烷基化试剂制备烷基羟烷基纤维素，并分离和提纯反应产物，优选用水洗涤或用有机介质洗涤。

20 本发明提供了在碱存在下，纤维素与一种或多种卤代烷及一种或多种烯化氧反应制备烷基羟烷基纤维素的方法，其特征在于：

a) 以每 1 AGU 用 1.5 至 5.5 当量的碱金属氢氧化物使纤维素碱化，主要用苛性碱水溶液，在含量为 A 的卤代烷悬浮剂存在下进行，A 按下式计算：

25
$$A = [\text{碱金属氢氧化物当量数} / 1 \text{ AGU} - 1.4] \sim [\text{碱金属氢氧化物当量数} / 1 \text{ AGU} + 0.3]$$

b) 已碱化的纤维素与一种或多种不同的烯化氧在高于 65℃ 温度下反应，然后

30 c) 加入其量为 B 的更多卤代烷，B 等于已加入的每 1 AGU 的卤代烷当量 A 与已加入的每 1 AGU 的碱金属氢氧化物当量数之差，其中量 B 至少为每 1 AGU 0.2 当量，和

- d) 如果需要, 在高于 65℃ 下加入更多烯化氧进行化学反应, 以及
- e) 将得到的烷基羟烷基纤维素从反应产物混合物中分离出来, 如果需要, 进行提纯。

5 按本发明在改进的制备方法中用的反应技术核心特色是, 在量和比率都限定的卤代烷与悬浮剂存在下, 开始碱化(活化)纤维素, 在第一阶段, 以限定量的烯化氧通过对靶分子的加成进行部分醚化, 并在第二阶段完成醚化, 每次仍加入限定量的卤代烷, 如果需要, 随后再加烯化氧。

10 可以提到的合适的起始物料是木浆或棉绒形式的纤维素。另外, 其它的多糖类, 如瓜耳胶、淀粉等也可以用。醚化产物的溶液粘度通过适当选择多糖可以在很宽范围内改变。优选合适的起始物料是碾磨过的木浆或碾磨过的棉绒纤维素或它们的混合物。

多糖类的碱化(活化)用无机碱来进行, 优选碱金属氢氧化物水溶液, 如氢氧化钠或氢氧化钾, 优选 35~60wt% 强苛性钠溶液, 具体优选 48~52wt% 强苛性钠溶液。

使用的悬浮剂可以是二甲醚(DME), C₅~C₁₀ 烷类, 如环己烷或戊烷, 芳香化合物, 如苯或甲苯, 醇类, 如异丙醇或叔丁醇, 酮类, 如丁酮或戊酮, 开链醚或环醚, 如二甲氧基乙烷或 1,4-二噁烷, 以及上述悬浮剂不同重量比的混合物。具体优选的惰性悬浮剂是二甲醚(DME)。O-烷基化的合适化合物是直链或支链的 C₁~C₆ 卤代烷, 如优选的氯代甲烷(MCL)、氯代乙烷、溴代乙烷和卤代丙烷, 如碘代丙烷。优选氯代甲烷和氯代乙烷, 具体优选氯代甲烷。具有离子功能的烷基化试剂, 如一氯乙酸、N-(2-氯乙基)二乙基胺和乙烯磺酸也可以使用。引入羟烷基的合适试剂优选环氧乙烷(EO)、氧化丙烯(PO)、氧化丁烯(BO)和丙烯腈。具体优选氧化丙烯。为了在制备过程中纤维素醚逐步和可变的交联, 可使用双官能试剂, 如优选二氯乙烯或表氯醇。

25 本发明方法用来制备二元、三元和四元烷基羟烷基纤维素(AHAC), 优选制备二元衍生物甲基羟乙基纤维素(MHEC)和甲基羟丙基纤维素(MHPC), 特别优选制备甲基羟丙基纤维素。

当实施本方法时, 开始一般是将碾磨或切细的纤维素引入到惰性环境中, 然后将纤维素基质悬浮在 DME/MCL I 混合物中, 其中 DME/MCL

I 之比按重量计为 70 : 30 至 20 : 80, 优选 65 : 35 至 40 : 60, 具体优选 60 : 40 至 50 : 50. MCL I 的量在第一加工步骤中特征如下, 式中单位“eq”代表具体原料相对于所用纤维素的葡萄糖酐单位(AGU)的摩尔比: 最低 $\text{eq MCL I} = \text{eq NaOH}/1 \text{ AGU} - 1.4$, 最高 $\text{eq MCL I} = \text{eq NaOH}/1 \text{ AGU} + 0.8$. 第一加工步中优选的 MCL I 量是: 最低 $\text{eq MCL I} = \text{eq NaOH}/1 \text{ AGU} - 1.0$, 最高 $\text{eq MCL I} = \text{eq NaOH}/1 \text{ AGU} + 0.3$. 第一加工步中特别优选的 MCL I 量是: 最低 $\text{eq MCL I} = \text{eq NaOH}/1 \text{ AGU} - 0.5$, 最高 $\text{eq MCL I} = \text{eq NaOH}/1 \text{ AGU} + 0.1$. 第一加工步骤中特别优选的 MCL I 量是: 最低 $\text{eq MCL I} = \text{eq NaOH}/1 \text{ AGU} - 0.5$, 最高 $\text{eq MCL I} = \text{eq NaOH}/1 \text{ AGU} - 0.1$.

10 纤维素的碱化用 1.5 ~ 5.5 eq NaOH/1AGU, 优选用 2.2 ~ 3.0 eq NaOH/1AGU, 特别优选用 2.4 ~ 2.9 eq NaOH/1AGU. 一般地, 碱化在 15 ~ 50℃ 下进行, 优选约 40℃, 碱化时间 20 ~ 80min, 优选 30 ~ 60 min. NaOH 优选使用 35 ~ 60wt% 水溶液, 特别优选 48 ~ 52wt% 强苛性碱溶液.

15 在碱化阶段后, 加入羟烷基化试剂, 例如制备甲基羟丙基纤维时为氧化丙烯(PO), 反应通过加热强制进行. 羟烷基化试剂也可以在加热阶段加入. 羟烷基化试剂(例如 PO)与 MCL I 之间的反应在 60 ~ 110℃ 下进行, 优选在 70 ~ 90℃, 特别优选 75 ~ 85℃. 加入的 PO 量要具体加以调节, 取决于取代所要求的程度. 对于普通各领域内使用的 MHPC 产物而言, 此时所加的 PO 量是 0.1 ~ 5eq/1AGU, 优选 0.2 ~ 2.5eq/1AGU, 特别优选 0.4 ~ 1.6 eq/1AGU. PO 可以同时加入反应体系或分几步加入. 优选一步完全加入, 特别优选直接在完成碱化阶段后一步加入.

25 在第一醚化阶段后, 毋需基本冷却便可加入要达到的甲基取代程度所需的 MCL II 量, 其特征如下: 最低 $\text{eq MCL II} = \text{eq NaOH} - \text{eq MCL I} + 0.3$, 或者当用此式算得的 MCL II 量低于 0.2eq MCL/1 AGU 时, 则用最低 $\text{eq MCL II} = 0.2 \text{ eq MCL}/1 \text{ AGU}$. 优选 $\text{eq MCL II} = 1 \sim 3.5 \text{ eq MCL}/1 \text{ AGU}$, 特别优选使用 $\text{eq MCL II} = 1.5 \sim 2.5 \text{ eq MCL}/1 \text{ AGU}$. MCL II 此量在高于 65℃ 下加入, 优选在 75 ~ 90℃, 或在一般羟甲基化阶段结束时的温度下加入.

30 在完成第二醚化阶段之后, 蒸馏除去所有的挥发性组分, 视需要蒸馏可选在减压下进行. 按已有技术纤维素衍生物领域常规

方法提纯、干燥和碾磨上述制得的产物。

后文的实例解释本发明的方法并描述制得的产物，但并不限制本发明。

实施例

- 5 在下面的制备实施例中，单位“eq”代表具体原料相对于所用纤维素的葡糖酐单位(AGU)的摩尔比。

实施例 1~7(MHPC)

- 260g 棉绒(含湿量: 6.6%; 铜乙二胺中 GI 值: 1480ml/g)在惰性气氛下放入 5 升高压釜中，惰性气氛通过抽空并用氮充填造成。然后将 x g (具体量见下表)二甲醚和 y eq 氯代甲烷的混合物加入反应
10 器。再将 2.6eq 氢氧化钠以 50wt%强苛性钠水溶液形式喷到纤维素上并搅拌。在 25℃搅拌 60min 后，0.8eq 氧化丙烯加入反应器，混合物加热至 85℃。在 85℃搅拌 120min 后，在此温度下将 z eq 氯代甲烷加入反应器。反应在 85℃再继续 120min，然后冷却混合物。蒸出挥发
15 性组分并抽空反应器。粗产物用热水洗两次，然后干燥并碾磨。

用上法制得的甲基羟丙基纤维素醚的甲基取代度 DS(M)，羟丙基取代度 MS(HP)及其 2wt%浓度水溶液中的粘度(V2, 单位 mPa.s)(旋转式粘度计，速度=2.55s⁻¹; 20℃)给在表 1 中。在所有情况下，NaCl 含量都少于 0.1wt%。

20 表 1

实例号	x (g)	y (eq)	z (eq)	y+z (eq)	DS (M)	MS (HP)	V2 (mPa.s)	对照(C)/ 发明(I)
1.	401	4.33	0	4.33	1.58	0.21	29,000	C
2.	334	3.61	0.72	4.33	1.58	0.26	63,100	C
3.	268	2.89	1.44	4.33	1.52	0.31	60,400	I
4.	201	2.17	2.16	4.33	1.55	0.34	59,000	I
5.	134	1.44	2.89	4.33	1.48	0.36	69,400	I
6.	67	0.72	3.61	4.33	1.47	0.38	36,000	C
7.	0	0	4.33	4.33	1.42	0.39	10,300	C

实施例 8-14(MHPC)

260g 棉绒(含湿量: 6.6%; 铜乙二胺中 GI 值: 1480ml/g)在惰性气氛下放入 5 升高压釜中，惰性气氛通过抽空并用氮充填造成。然后

将 x g 二甲醚和 y eq 氯代甲烷的混合物加入反应器。再将 2.6eq 氢氧化钠以 50wt% 强苛性钠水溶液形式喷到纤维素上并搅拌。在 25℃ 搅拌 60min 后，将 0.8eq 氧化丙烯加入反应器，混合物加热至 85℃。在 85℃ 搅拌 40min 后，再以 10min 时间加 1.0eq 氧化丙烯到反应器中。在 85℃ 搅拌 70min 后，在此温度将 z eq 氯代甲烷加入反应器。反应在 85℃ 再继续 120min，然后冷却混合物。蒸出挥发性组分并抽空反应器。粗产物用热水洗两次，然后干燥并碾磨。

用上法制得的甲基羟丙基纤维素醚的甲基取代度 DS(M)，羟丙基取代度 MS(HP) 及在 2wt% 浓度水溶液中的粘度 (V2, 单位 mPa.s) (旋转式粘度计, 速度 = $2.55s^{-1}$; 20℃) 给在表 2 中。在所有情况下, NaCl 含量都少于 0.1wt%。

表 2

实例号	x (g)	y (eq)	z (eq)	y+z (eq)	DS (M)	MS (HP)	V2 (mPa.s)	对照(C)/ 发明(I)
8.	401	4.33	0	4.33	1.56	0.25	50,600	C
9.	334	3.61	0.72	4.33	1.62	0.37	64,900	C
10.	268	2.89	1.44	4.33	1.55	0.52	49,900	I
11.	201	2.17	2.16	4.33	1.50	0.69	46,200	I
12.	134	1.44	2.89	4.33	1.42	0.71	41,400	I
13.	67	0.72	3.61	4.33	1.39	0.77	30,900	C
14.	0	0	4.33	4.33	1.32	0.81	15,900	C

实施例 15 ~ 20 (MHPC)

257g 棉绒 (含湿量: 5.5%; 铜乙二胺中 GI 值: 1480ml/g) 在惰性气氛下放入 5 升高压釜中, 惰性气氛通过抽空并用氮充填造成。然后将 201g 二甲醚和 y eq 氯代甲烷的混合物加入反应器。再将 2.6eq 氢氧化钠以 50wt% 强苛性钠水溶液形式喷到纤维素上并搅拌。在 25℃ 搅拌 60min 后, v eq 氧化丙烯加入反应器, 混合物加热至 85℃。在 85℃ 搅拌 180min 后, 在此温度将 z eq 氯代甲烷加入反应器。反应在 85℃ 再继续 120min, 然后冷却混合物。蒸出挥发性组分并抽空反应器。粗产物用热水洗两次, 然后干燥并碾磨。

用上法制得的甲基羟丙基纤维素醚的甲基取代度 DS(M), 羟丙基取代度 MS(HP) 及在 2wt% 浓度水溶液中的粘度 (V2, 单位 mPa.s) (旋转

式粘度计, 速度= 2.55s^{-1} ; 20°C) 给在表 3 中。在所有情况下, NaCl 含量都少于 0.1wt%.

表 3

实例号	v (eq)	y (eq)	z (eq)	y+z (eq)	DS (M)	MS (HP)	V2 (mPa.s)	对照(C)/ 发明(I)
15.	1	2.17	2.16	4.33	1.57	0.30	64,900	I
16.	1	4.33	0	4.33	1.65	0.25	14,000	C
17.	3	2.17	2.16	4.33	1.34	1.08	41,200	I
18.	3	4.33	0	4.33	1.59	0.65	10,700	C
19.	5	2.17	2.16	4.33	1.31	1.76	16,900	I
20.	5	4.33	0	4.33	1.53	0.89	9,300	C

实施例 21 ~ 28 (MHPC)

- 5 250g 棉绒(含湿量: 2.8%; 铜乙二胺中 GI 值: 1750ml/g) 在惰性气氛下放入 5 升高压釜中, 惰性气氛通过抽空并用氮充填造成。然后将 x g 二甲醚和 $164\text{g}(=y^1)$ 氯代甲烷的混合物加入反应器。再将 2.6eq 氢氧化钠以 50wt% 强苛性钠水溶液形式喷到纤维素上并搅拌。在 25°C 搅拌 60min 后, 将 0.8eq 氧化丙烯加入反应器, 混合物加热至 85°C 搅拌 120min 后, 在此温度再加 $164\text{g}(=y^2)$ 氯代甲烷到反应器中。反应在 85°C 再继续 120min, 然后冷却混合物。蒸出挥发性组分并抽空反应器。粗产物用热水洗两次, 然后干燥并碾磨。

- 10 用上法制得的甲基羟丙基纤维素醚的甲基取代度 DS(M), 羟丙基取代度 MS(HP) 及在 1wt% 浓度水溶液中的粘度 (V1, 单位 mPa. s) (旋转式粘度计, 速度= 2.55s^{-1} ; 20°C) 给在表 4 中。在所有情况下, NaCl 含量都少于 0.1wt%.

表 4

实例号	x (g)	x/y ¹ (wt.%)	y ² (g)	DS (M)	MS (HP)	V1 (mPa.s)	对照(C)/ 发明(I)
21.	305	65/35	164	1.54	0.36	11,600	I
22.	247	60/40	164	1.56	0.34	14,200	I
23.	201	55/45	164	1.55	0.34	9,800	I
24.	164	50/50	164	1.52	0.34	12,600	I
25.	135	45/55	164	1.51	0.33	12,100	I
26.	110	40/60	164	1.51	0.32	12,800	I
27.	89	35/65	164	1.55	0.36	15,300	I
28.	0	0/100	164	1.52	0.31	3,800	C

实施例 29 ~ 30 (MHBC)

250g (1.5mol) 棉绒 (含湿量: 2.8%; 铜乙二胺中 GI 值: 1750ml/g) 在惰性气氛下放入 5 升高压釜中, 惰性气氛通过抽空并用氮充填造成。然后将 x g 二甲醚和 y eq 氯代甲烷的混合物加入反应器。再将 2.6eq 氢氧化钠以 50wt% 强苛性钠水溶液形式喷到纤维素上并搅拌。在 25℃ 搅拌 60min 后, 将 108g 氧化丁烯加入反应器, 混合物加热至 85℃。在 85℃ 搅拌 180min 后, 在此温度将 z eq 氯代甲烷加入反应器。反应在 85℃ 再继续 120min, 然后冷却混合物。蒸出挥发性组分并抽空反应器。粗产物用热水洗两次, 然后干燥并碾磨。

用上法制得的甲基羟丁基纤维素醚的甲基取代度 DS(M), 羟丁基取代度 MS(HB) 及在 2wt% 浓度水溶液中的粘度 (V2, 单位 mPa.s) (旋转式粘度计, 速度 = 2.55s⁻¹; 20℃) 给在表 5 中。在所有情况下, NaCl 含量都少于 0.1wt%。

表 5

实例号	x (g)	y (eq)	z (eq)	y+z (eq)	DS (M)	MS (HB)	V2 (mPa.s)	对照(C)/ 发明(I)
29.	201	2.17	2.16	4.33	1.61	0.44	67800	I
30.	201	4.33	0	4.33	1.49	0.11	30100	C

实施例 31 ~ 32 (MHEHPC)

254g 棉绒 (含湿量: 4.2%; 铜乙二胺中 GI 值: 1750ml/g) 在惰性气氛下放入 5 升高压釜中, 惰性气氛通过抽空并用氮充填造成。然后

将 x g 二甲醚和 y eq 氯代甲烷的混合物加入反应器。再将 2.6eq 氢氧化钠以 50wt% 强苛性钠水溶液形式喷到纤维素上并搅拌。在 25℃ 搅拌 60min 后，将 0.6eq 氧化丙烯和 0.4eq 环氧乙烷加入反应器，混合物加热至 85℃。在 85℃ 搅拌 120min 后，在此温度将 z eq 氯代甲烷加入反应器。反应在 85℃ 再继续 120min，然后冷却混合物。蒸出挥发性组分并抽空反应器。粗产物用热水洗两次，然后干燥并碾磨。

用上法制得的甲基羟乙基羟丙基纤维素醚的甲基取代度 DS(M)，羟乙基取代度 MS(HE)，羟丙基取代度 MS(HP) 及在 2wt% 浓度水溶液中的粘度 (V2, 单位 mPa.s) (旋转式粘度计, 速度 = 2.55s^{-1} ; 20℃) 给在表 6 中。在所有情况下, NaCl 含量都少于 0.1wt%。

表 6

实例号	x (g)	y (eq)	z (eq)	y+z (eq)	DS (M)	MS (HP)	MS (HE)	V2 (mPa.s)	对照(C)/ 发明(I)
31.	201	4.33	0	4.33	1.50	0.16	0.17	71000	C
32.	201	2.17	2.16	4.33	1.52	0.26	0.26	70400	I

实施例 33 ~ 34 (MHBHPC)

254g 棉绒 (含湿量: 4.2%; 铜乙二胺中 GI 值: 1750ml/g) 在惰性气氛下放入 5 升高压釜中, 惰性气氛通过抽空并用氮充填造成。然后将 x g 二甲醚和 y eq 氯代甲烷加入反应器。再将 2.6eq 氢氧化钠以 50wt% 强苛性钠水溶液形式喷到纤维素上并搅拌。在 25℃ 搅拌 60min 后, 将 0.5eq 氧化丁烯和 0.5eq 氧化丙烯加入反应器, 混合物加热至 85℃。在 85℃ 搅拌 180min 后, 在此温度将 z eq 氯代甲烷加入反应器。反应在 85℃ 再继续 120min, 然后冷却混合物。蒸出挥发性组分并抽空反应器。粗产物用热水洗两次, 然后干燥并碾磨。

用上法制得的甲基羟丁基羟丙基纤维素醚的甲基取代度 DS(M)，羟丁基取代度 MS(HB)，羟丙基取代度 MS(HP) 及在 2wt% 浓度水溶液中的粘度 (V2, 单位 mPa.s) (旋转式粘度计, 速度 = 2.55s^{-1} ; 20℃) 给在表 7 中。在所有情况下, NaCl 含量都少于 0.1wt%。

表 7

实例号	x (g)	y (eq)	z (eq)	y+z (eq)	DS (M)	MS (HP)	MS (HB)	V2 (mPa.s)	对照(C)/ 发明(I)
33.	201	4.33	0	4.33	1.49	0.12	0.06	72400	C
34.	201	2.17	2.16	4.33	1.55	0.22	0.20	68700	I