



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101511874 B

(45) 授权公告日 2013.12.25

(21) 申请号 200780032843.8

代理人 王立昌

(22) 申请日 2007.07.09

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08B 3/00 (2006.01)

60/845,664 2006.09.19 US

11/566,250 2006.12.04 US

(56) 对比文件

US 3755297, 1973.08.28, 实施例 1.

US 4576609, 1986.03.18, 说明书第 1 栏第

29 行至第 2 栏第 59 行.

US 3755297, 1973.08.28, 实施例 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009.03.04

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2007/073006 2007.07.09

审查员 安娜

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/036452 EN 2008.03.27

(73) 专利权人 赛拉尼斯醋酸盐有限公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 王林富 劳顿·E·科伊热

弗雷德里克·C·萨姆兹

亨利·P·斯道格纳

查尔斯·E·托尼二世

(74) 专利代理机构 北京中安信知识产权代理事

务所(普通合伙) 11248

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

制备纤维素酯聚合物的方法和用于制造纤维素酯聚合物的纤维素预处理

(57) 摘要

一种制备纤维素酯聚合物的方法,包括步骤:预处理纤维素源;酯化经预处理的纤维素源,以形成纤维素酯;以及任选地水解纤维素酯。预处理步骤进一步包括:在第一阶段中使纤维素源与弱酸和水的第二溶液混合,由此使纤维素源悬浮在第一溶液中;对第一阶段的悬浮液进行去液化;在第二阶段中使去液化的聚集体与弱酸和水的第二溶液混合,由此使聚集体悬浮在第二溶液中;以及对第二阶段的悬浮液进行去液化。

1. 一种制备纤维素酯聚合物的方法,包括以下步骤:
预处理纤维素源,该纤维素源选自于:粘胶级浆料、纸/绒毛级浆料、以及它们的组合,通过
在第一阶段中用弱酸和水的第二溶液润湿纤维素源,由此使纤维素源悬浮在第一溶液中,
对第一阶段的悬浮液进行去液化,
在第二阶段中用弱酸和水的第二溶液再润湿去液化的聚集体,由此使聚集体悬浮在第二溶液中,和
对第二阶段的悬浮液进行去液化,以及
酯化经预处理的纤维素源,以形成纤维素酯。
2. 根据权利要求1所述的方法,还包括水解纤维素酯的步骤。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中,第一溶液包含比水多的弱酸。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中,第二溶液包含比第一溶液多的弱酸。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中,通过离心法完成第一次提到的去液化。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中,通过离心法完成第二次提到的去液化。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中,第二溶液还包含强酸。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中,该强酸为硫酸。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中,第一阶段的悬浮液包含1-18重量%的固体。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中,第二阶段的悬浮液包含1-18重量%的固体。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中,使第二阶段的悬浮液去液化成含大于20重量%固体的聚集体。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中,纤维素源的形式选自于:薄板、卷、捆、碎片、薄片、绒毛、以及它们的组合。
13. 根据权利要求1所述的方法,还包括从第一次去液化步骤中回收液体返回至第一阶段。
14. 根据权利要求1所述的方法,还包括从第二次去液化步骤中回收液体返回至第一阶段、或第二阶段、或这两个阶段。
15. 根据权利要求13所述的方法,还包括为组成控制目的而进行的回收液体的受控取出。
16. 根据权利要求14所述的方法,还包括为组成控制目的而进行的回收液体的受控取出。
17. 根据权利要求1所述的方法,其中,酯化在35°C -100°C的温度范围和减压或大气压力下进行。
18. 根据权利要求2所述的方法,其中,水解在50°C -170°C的温度范围下进行。
19. 根据权利要求2所述的方法,还包括将纤维素酯稠料冷却到70°C -110°C温度范围的步骤。
20. 根据权利要求19所述的方法,其中,冷却为在减压或大气压力下急速冷却纤维素酯稠料。
21. 根据权利要求1所述的方法,还包括整理纤维素酯稠料的步骤。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中,整理纤维素酯稠料包括以下步骤:
从稠料中沉淀纤维素酯聚合物,
洗涤纤维素酯聚合物,以及
干燥纤维素酯聚合物。
23. 根据权利要求 21 所述的方法,还包括以下步骤:
漂白纤维素酯聚合物。
24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,漂白包括使纤维素酯聚合物与过氧化氢或其它氧化剂接触的步骤。
25. 根据权利要求 1 所述的方法,该方法是连续的。
26. 根据权利要求 2 所述的方法,该方法的预处理是连续的,酯化和水解是间歇的。
27. 一种预处理纤维素源的方法,用于生产纤维素酯,包括以下步骤:
在第一阶段中用弱酸和水的第一溶液润湿纤维素源,由此使纤维素源悬浮在第一溶液中,该纤维素源选自于:粘胶级浆料、纸/绒毛级浆料、以及它们的组合;
对第一阶段的悬浮液进行去液化;
在第二阶段中用弱酸和水的第二溶液再润湿去液化的聚集体,由此使聚集体悬浮在第二溶液中;以及
对第二阶段的悬浮液进行去液化。
28. 根据权利要求 27 所述的方法,其中,第一溶液包含比水多的弱酸。
29. 根据权利要求 27 所述的方法,其中,第二溶液包含比第一溶液多的弱酸。
30. 根据权利要求 27 所述的方法,其中,通过离心法完成第一次提到的去液化。
31. 根据权利要求 27 所述的方法,其中,通过离心法完成第二次提到的去液化。
32. 根据权利要求 27 所述的方法,其中,第二溶液还包含强酸。
33. 根据权利要求 32 所述的方法,其中,该强酸是硫酸。
34. 根据权利要求 27 所述的方法,其中,第一阶段的混合物包含 1-18 重量%的固体。
35. 根据权利要求 27 所述的方法,其中,第二阶段的混合物包含 1-18 重量%的固体。
36. 根据权利要求 27 所述的方法,其中,使第二阶段的混合物去液化成含大于 20 重量%固体的聚集体。
37. 根据权利要求 27 所述的方法,其中,纤维素源的形式选自于:薄板、卷、捆、碎片、薄片、绒毛、以及它们的组合。
38. 根据权利要求 27 所述的方法,还包括从第一次去液化步骤中回收液体返回至第一阶段。
39. 根据权利要求 27 所述的方法,还包括从第二次去液化步骤中回收液体返回至第一阶段、或第二阶段、或这两个阶段。
40. 根据权利要求 38 所述的方法,还包括为组成控制目的而进行的回收液体的受控取出。
41. 根据权利要求 39 所述的方法,还包括为组成控制目的而进行的回收液体的受控取出。

制备纤维素酯聚合物的方法和用于制造纤维素酯聚合物的 纤维素预处理

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求享有 2006 年 9 月 19 日提交的共同待决的美国临时专利申请 No. 60/845,664 的优先权。

背景技术

[0003] 纤维素酯的生产披露在例如 Kirk-Othmer 的“Encyclopedia of Chemical Technology”第 3 版,第 5 卷,第 100-105 页(1979 年)中。

[0004] 历史上,纤维素酯,特别是乙酸纤维素(即,丙酮可溶性乙酸纤维素)的商业化生产是由通常被称为“乙酸纤维级”浆料的高级纤维素浆料开始的。这些“乙酸纤维级”浆料通常具有 > 95% 的 α -纤维素和约 1-3% 的半纤维素。然而,这些浆料的价格不断攀升,因此,正在探索使用替代的浆料源作为生产过程的起始材料。

[0005] 低级浆料是已知的。它们包括:“粘胶级”浆料(88-95% 的 α -纤维素和约 5-12% 的半纤维素)和“纸/绒毛级”浆料(约 80-88% 的 α -纤维素和约 12-20% 的半纤维素)。这些低级浆料可用于制造纤维素酯,但酯的质量与由“乙酸纤维级”浆料制造的不同。因此,需对由较低级浆料制造的酯进行额外的处理,使之与由乙酸纤维级浆料制成的酯相一致。这些额外的处理增加了酯的生产成本。

[0006] 因此,需要一种由低级浆料制造纤维素酯的工艺,使其中增加的处理费用与较低的原材料成本更好地达成平衡。

[0007] 已知各种预处理过程。例如美国专利 No. 1,916,273 ;No. 2,140,639 ;No. 2,478,425 ;No. 2,603,634 ;No. 2,603,636 ;No. 2,603,638 ;和 No. 2,838,488 提到两步骤的预处理过程。在美国专利 No. 2,603,634 ;No. 2,603,636 ;和 No. 2,603,638 中,预处理过程通常包括:调整纤维素,使之水含量达到 2-10 重量份/100 份纤维素;优选连同 3-20 份水/100 份纤维素向调整的纤维素中添加 20-100 份低级脂肪酸/100 份纤维素;然后,向调整的纤维素中进一步添加 35-300 份低级脂肪酸和 3-15 份酯化催化剂/100 份纤维素。此后使经预处理的纤维素酯化。

附图说明

[0008] 为例示本发明的目的,在附图中显示目前优选的形式;然而,应该理解的是,本发明不仅限于所示的精确安排和手段。

[0009] 图 1 是制造纤维素酯过程的示意图。

[0010] 图 2 是本文中讨论的预处理过程的一个实施方案的示意图。

发明内容

[0011] 制造纤维素酯聚合物的方法,包括以下步骤:预处理纤维素源;酯化经预处理的纤维素源以形成纤维素酯;以及任选地水解纤维素酯。预处理步骤进一步包括:在第一阶

段中使纤维素源与弱酸和水的第二溶液混合,由此使纤维素源悬浮在第一溶液中;对第一阶段的悬浮液进行去液化;在第二阶段中使去液化的聚集体与弱酸和水的第二溶液混合,由此使所述的聚集体悬浮在第二溶液中;以及对第二阶段的悬浮液进行去液化。

具体实施方式

[0012] 参考附图,其中类似的附图标记表示类似的元件,图1中所示为制备纤维素酯的过程100的示意图。过程100包括预处理步骤20和酯化步骤40,以及任选的水解步骤60和后处理步骤80,用以将原材料10转化成纤维素酯聚合物90。以下将更加详细地讨论前述的每一步骤。

[0013] 这一过程可用于制备任何的纤维素酯。纤维素酯包括但不限于:三乙酸纤维素、二乙酸纤维素(例如,取代度(DS)范围是2-3,并且通常称为乙酸纤维素)、DS < 2的乙酸纤维素、甲酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素等。虽然此过程可用于制备任何纤维素酯,但为了简化以下对本发明的讨论,将针对一个实施方案对该过程进行解释,即,制备乙酸纤维素的过程。

[0014] 原材料10是指在过程100中使用的纤维素源。纤维素源可以包括任何等级的木浆、或棉短绒、或再生纤维素、或它们的组合。这种木浆包括:乙酸纤维级浆料(>95%的 α -纤维素和约1-3%的半纤维素);粘胶级浆料(88-95%的 α -纤维素和约5-12%的半纤维素);以及纸/绒毛级浆料(约80-88%的 α -纤维素和约12-20%的半纤维素)。本领域的普通技术人员能够理解的是,还可以存在其它等级的浆料,即,介于上文提到的浆料之间的那些,它们包括在本文中。虽然任何等级的浆料均可用于此过程,但大多数实施方案中可使用非乙酸纤维级浆料,例如,浆料的等级低于乙酸纤维级浆料,如粘胶级浆料和纸/绒毛级浆料。另外,浆料可源自硬木、软木、或它们的组合。浆料可以有任意的起始形式,包括:薄板、卷、捆、碎片、薄片、或绒毛。在一个实施方案中,所使用的浆料与其起始形式之间可以只有微小的物理变化。在另一实施方案中,使浆料的尺寸减小,达到在被引入到过程中以前能易于被润湿的尺寸。尺寸减小的程度可以视使用的设备而定,这也正是在本领域的普通技术人员所掌握之内的。

[0015] 参见图2,在预处理步骤20中制备通常是尺寸减小的浆料,用于后续进行反应形成纤维素酯聚合物90。一般而言,预处理步骤20可以包括:第一润湿步骤26,接下来是去液化28,然后是第二润湿步骤36,接下来是去液化38。以下将更加详细地讨论这些步骤中的每一步。

[0016] 在第一步骤26中用水和弱酸的第一溶液24润湿浆料22。对于浆料与水/弱酸溶液的悬浮液之浓度范围,基于悬浮液总重量而言可以是1-18重量%的浆料,在一个实施方案中,浓度范围可以是2-4重量%。弱酸可以比水多。在一个实施方案中,溶液可以包含80-95重量%的弱酸和5-20重量%的水,而在另一实施方案中,水可以占弱酸/水溶液的5-10重量%。在一个实施方案中,弱酸可以是羧酸。羧酸可选自于甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、以及它们的组合。在另一实施方案中,弱酸可以是乙酸。可以使浆料在此悬浮液中保持5-240分钟的一段时间,而在一个实施方案中,保持时间可以是5-90分钟。可以在0-90°C的温度范围内使浆料保持在此悬浮液中,而在一个实施方案中,温度范围可以是10-50°C。

[0017] 经预处理的第一步骤26后,对悬浮液进行去液化28。此去液化的聚集体可以具有

20-90 重量%固体的浓度,在一个实施方案中,去液化的聚集体具有 20-50 重量%固体的浓度。可以按任何常规的方式使该聚集体去液化。这种常规去液化的设备包括:离心机、压力机、丝网、过滤器、干燥器等。在一个实施方案中,可以用离心机对聚集体进行去液化。可对除去的液体进行回收 29,例如返回至第一步骤 26。另外,可按可控的方式取出回收的液体,从而保持对第一溶液的组成控制。

[0018] 在第二步骤 36 中,用弱酸和水的第二溶液 32 对去液化的聚集体 30 进行再润湿。在一个实施方案中,第二溶液中的弱酸量可大于第一溶液中的弱酸量。对于浆料与水/弱酸溶液的悬浮液之浓度范围,基于悬浮液总重量而言可以是 1-18 重量%的浆料,在一个实施方案中,浓度范围可以是 2-4 重量%。弱酸可以比水多。在一个实施方案中,溶液可以包含 80-95 重量%的弱酸和 5-20 重量%的水,而在另一实施方案中,水在弱酸/水溶液中所占的可以为 < 1-5 重量%。在一个实施方案中,弱酸可以是羧酸。羧酸可选自于甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、以及它们的组合。在另一实施方案中,弱酸可以是乙酸。可以使浆料在此悬浮液中保持 5-240 分钟的一段时间,而在一个实施方案中,保持时间可以是 5-90 分钟。可以在 0-90℃ 的温度范围内使浆料保持在此悬浮液中,而在一个实施方案中,温度范围可以是 10-50℃。

[0019] 任选地,可以对预处理的第二步骤 36 增加强酸催化剂部分 34,这将在下文中针对酯化步骤进行更详细的讨论。当在预处理步骤中添加酯化步骤的强酸催化剂时,可以按比例地减少酯化步骤中的强酸催化剂添加量。

[0020] 经预处理的第二步骤 36 后,对悬浮液进行去液化 38。此去液化的聚集体可以具有 20-90 重量%固体的浓度,在一个实施方案中,去液化的聚集体具有 20-50 重量%固体的浓度。可以按任何常规的方式使该聚集体去液化。这种常规去液化的设备包括:离心机、压力机、丝网、过滤器、干燥器等。在一个实施方案中,可以用离心机对聚集体进行去液化。可以对除去的液体进行回收 39,例如返回至第一步骤 26、或第二步骤 36、或这两个步骤中。另外,可以按可控的方式取出回收的液体,从而根据需保持对第一或第二溶液的组成控制。

[0021] 酯化步骤 40 可以按任何常规的方式进行,可以是间歇或连续的过程。酯化是纤维素聚合物上的羟基被所需的酯部分取代的过程。从化学上来说,在酯化反应中,浆料初始连同酯源部分(例如,适当的酐)和强酸催化剂悬浮在弱酸中。强酸催化剂可选自于硫酸、高氯酸、取代的硫酸(例如甲烷磺酸)、或其它本领域的技术人员已知的那些。反应被驱动进行,直到所有(或基本上所有)的羟基已被酯部分所取代。当纤维素酯是乙酸纤维素时,羟基被乙酸酯部分(例如源自乙酸酐)所取代,酯化被称为乙酰化。酯化可以在 35-100℃ 的温度范围和减压或大气压力下进行,且使用 < 20 重量%的强酸催化剂(重量%基于完全干燥的纤维素,包括在预处理及酯化期间添加的全部催化剂)。在一个实施方案中,强酸 < 7 重量%。

[0022] 乙酰化可以按任何方式进行。在一个实施方案中,采用过去制备乙酸纤维素的方法,冷却无机强酸催化剂、部分的乙酸、和所有的乙酸酐,然后,添加至常温的浆料/乙酸悬浮液中,从而使得可以在强放热反应中控制批料的温度。在另一实施方案中,可以采用高温乙酰化(HTA)。HTA 过程是已知的,在美国专利 No. 2, 923, 706 ;No. 4, 439, 605 ;和 EP 专利公开 No. 626, 391 中被公开,它们中的每个都通过引用的方式并入本文。一般情况下,HTA 过程在 50-100℃ 的温度下进行。

[0023] 任选的水解步骤 60 可以按任何常规的方式进行,可以是间歇过程或连续过程。水解(或熟化)是指从纤维素链中消除多余的酯部分并代之以羟基。例如,当对纤维素聚合物进行乙酰化时,所得到的产物被称为三乙酸纤维素(DS = 3)。三乙酸纤维素聚合物具有许多用途,但由于它不易溶于丙酮,因此,不能纺制成某些商业长丝。为了使之可溶于丙酮并获得其它理想的性能,必须用羟基取代一些乙酸酯部分。因此,水解进行到三乙酸纤维素可溶解在例如丙酮当中(DS < 3 或 = 2.3-2.6)。

[0024] 水解步骤 60 可以按任何常规的方式进行。在一个实施方案中,水解可以在 50-100°C 和强酸催化剂的存在下进行。在另一实施方案中,可以采用高温熟化(HTR)。HTR 过程是已知的,披露在美国专利 No. 3,767,642 ;No. 4,439,605 ;和 EP 专利公开 No. 626,391 中,它们中的每个都通过引用的方式并入本文。一般情况下,HTR 过程在 100-170°C 的温度下和强酸催化剂部分或完全中和之后进行。

[0025] 经水解后,如果必要的话,可以将聚合物聚集体冷却到 70-110°C 的温度。在一个实施方案中,冷却是通过在减压或大气压力下的急速冷却完成的。例如参见:通过引用的方式并入本文的美国专利 No. 4,504,355。

[0026] 任选的后处理步骤 80 可以按任何常规的方式进行,可以是间歇过程或连续过程。一般情况下,后处理步骤 80 可以包括以下常规步骤中的任何一步或其组合:从反应聚集体中沉淀纤维素酯;洗涤沉淀的纤维素酯;干燥经洗涤的纤维素酯;以及漂白经干燥的纤维素酯。这些步骤的每一步都是常规的。可以通过使沉淀的纤维素酯聚合物与过氧化氢或其它氧化剂接触来完成漂白。可以根据需要改变漂白剂的量和接触点,从而达到期望的效果。

[0027] 通过以下非限制性的例子对前述的发明加以进一步的说明。纤维素酯的品质(即,对这些例子为乙酸纤维素)用其阻塞值和溶液的 Δ 混浊度表示。

[0028] 阻塞值是通过测量在 200psig 下聚合物形式的乙酸纤维素溶解在丙酮/水溶剂中的量得到的(例如,在 95 重量%丙酮/5 重量%水溶剂中的 9 重量%聚合物),所述溶解的乙酸纤维素将在不溶性或部分可溶性材料阻塞介质之前穿过商业的织物过滤介质(弗雷泽透气度 20cfm/ft²)。过滤阻挡材料是不合需要的,可以由低阻塞值表示(20-30g/cm² 以上的值是优选的)。

[0029] 溶液混浊度是基于将溶液以 2500rpm 离心 10 分钟之前和之后的测量(例如,溶于 95 重量%丙酮/5 重量%水溶剂中的 3% w/v 聚合物)。不溶性和部分可溶性材料是不合需要的,促成了溶液的混浊度。 Δ 混浊度是两次混浊度测量之差(例如通过透过光学池的光透射测量)。一般情况下, Δ 混浊度数与酯的阻塞值相关(Δ 混浊度数在 4-5 以下是优选的)。

[0030]

实施例

实施例 ¹	过程描述	浆料	浆料浓度 (重量%固体)	阶段1的液体 (重量%水)	阶段2的液体 (重量%水)	浆料 温度(°C)	浆料时间, 每个阶段(分钟)	阻塞值	溶液的 Δ 混浊度
A	标准 ²	硬木98%R-10	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	65	2.8
B	标准 ²	硬木94%R-10	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	45	4.1
B1	两阶段浆料 ³	硬木94%R-10	3	10	<1	常温	45-60	107	2.5
C	标准 ²	硬木90%R-10	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	<10	>14
C1	一阶段浆料 ⁴	硬木90%R-10	3	5	N/A	常温	45-60	14	8.2
C2	两阶段浆料 ⁵	硬木90%R-10	3	10	5	常温	45-60	32	4.6
C3	两阶段浆料 ⁶	硬木90%R-10	3	10	5	常温	45-60	88	3.0
D	标准 ²	软木94%R-10	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	33	7.5
D1	两阶段浆料 ³	软木94%R-10	3	10	<1	常温	45-60	71	3.4
E	标准 ²	软木92%R-10	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	55	3.9
E1	两阶段浆料 ³	软木92%R-10	3	10	<1	常温	45-60	113	3.1

注:

1. 所有的实施例均基于乙酸纤维素聚合物的生产。典型的取代度是2.41-2.48。
典型的固有粘度是1.50-1.75 dl/g。
2. 乙酸预处理(0.4份至1.0份干纤维素), 经80-90°C水解。
3. 预处理乙酸和水的混合物, 经80-90°C水解。
4. 预处理乙酸和水的混合物, 经140-150°C水解。
5. 预处理乙酸和水的混合物, 经140-150°C水解。
6. 除了将约一半的酯化催化剂添加到第二阶段的浆料混合物中以外, 与注释4相同。

[0031] 在不偏离其实质和基本属性的情况下, 本发明可以按其它的形式实施, 因此, 应当根据所附的权利要求而不是前述的说明书来确定本发明的范围。

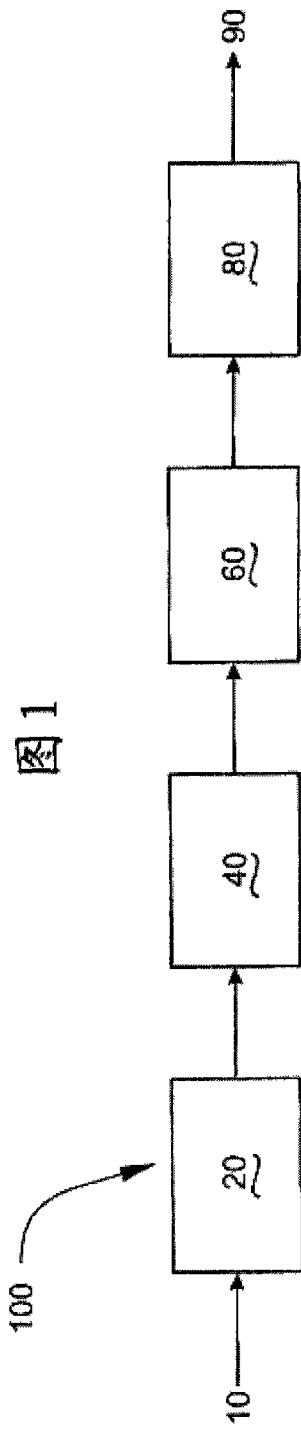


图 1

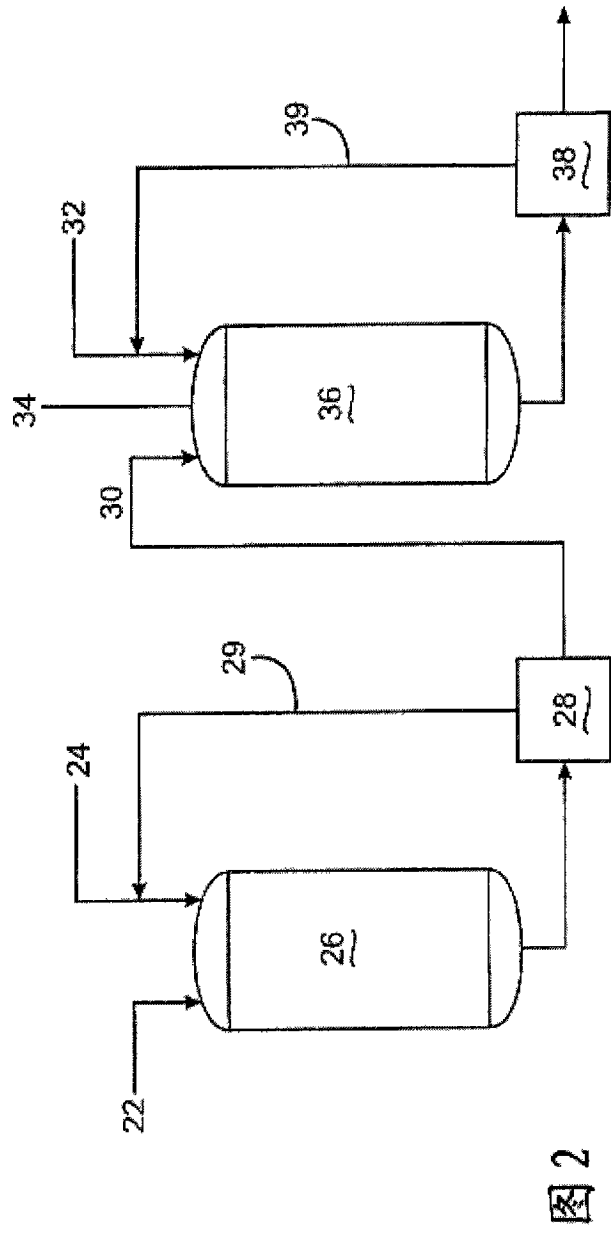


图 2