



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0028007

(51)⁷ C08H 7/00; C08L 97/00; C08L 23/16

(13) B

(21) 1-2015-00258

(22) 16/07/2013

(86) PCT/EP2013/064992 16/07/2013

(87) WO2014/012924 23/01/2014

(30) 1256889 17/07/2012 FR

(45) 25/04/2021 397

(43) 27/04/2015 325A

(73) COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA MATIERE VEGETALE (FR)

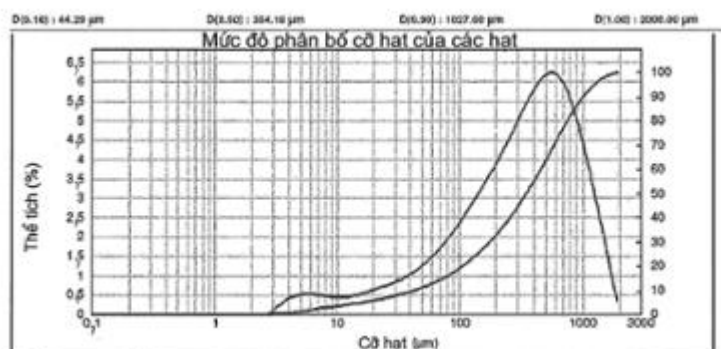
11 rue Louis Philippe, F-92200 Neuilly sur Seine, France

(72) BENJELLOUN MLAYAH Bouchra (FR); DELMAS Michel (FR).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP GIA CƯỜNG CƠ HỌC POLYME THỂ ĐÀN HỒI VÀ THỂ ĐÀN HỒI CHỨA LIGNIN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp gia cường cơ học polyme thể đàn hồi chứa lignin không được cải biến hóa học mà chứa các nhóm chức có sẵn có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 0,5m²/g đến 5m²/g, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1m²/g đến 2,5m²/g. Lignin này có tác dụng gia cường cơ học polyme đàn hồi. Sáng chế cũng đề cập đến thể đàn hồi được gia cường thu được, đặc biệt thể đàn hồi này không chứa muội than.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp gia cường cơ học polyme thể đàn hồi chứa lignin không được cải biến hóa học. Lignin này có tác dụng gia cường cơ học trong cấu trúc thể đàn hồi polyme.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế dựa trên việc sử dụng loại lignin đặc biệt thu được từ nguyên liệu thực vật, cụ thể từ thân cây lúa mì (rom), chứa oligome mạch thẳng có trọng lượng phân tử thấp có đặc tính như oligome và polyme phenol tương đồng.

Ứng dụng mới của sáng chế là rất khả thi vì lignin tinh khiết và không bị phân hủy này (dưới đây được gọi là "BioligninTM" hoặc "lignin CIMV") được điều chế bằng quy trình – dưới đây được gọi là "quy trình CIMV" - được kiểm soát một cách hoàn hảo và cụ thể được mô tả trong tài liệu sáng chế EP 1180171 B1.

Độ tinh khiết và bản chất tự nhiên của "BioligninTM" có thể được đánh giá qua các thông số sau: hàm lượng polysacarit còn lại, hàm lượng khoáng chất, trọng lượng phân tử trung bình và mức độ phân bố, lượng nhóm chức phản ứng (cụ thể hydroxyl), tất cả các thông số này đều có thể thu được mà không cần xử lý đặc biệt.

Ngoài ra, các nghiên cứu chi tiết của Michel Delmas và Bouchra Mlayah Benjelloun cho phép có thể tạo ra được cấu trúc và chức phản ứng của lignin CIMV được điều chế như vậy, các kết quả nghiên cứu đó đã được công bố trong các tài liệu sau:

A "Functionality of wheat Straw Lignin Extracted in Organic Acid Media Journal of Applied Polymer Science" in Vol. 121 491-501(2011);

B "Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer ..." in JOURNAL OF THE MASS SPECTROMETRY 2003; 38: 900-903;

C "Elucidation of the complex molecular structure of wheat straw lignin polymer ..." in RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY 2007; 21: 2867-2888.

Cụ thể, một vài chức phản ứng và/hoặc các tính chất hóa lý đặc trưng nhất định của BioligninTM hoặc lignin CIMV thể hiện trong các nghiên cứu đó đã khẳng định tiềm năng của lignin này trong các ứng dụng thương mại để sản xuất các polyme không độc

hại, đặc biệt là trong lĩnh vực chất kết dính cho ván dăm, ván ép, ván gỗ dán và/hoặc trong công nghệ chất dẻo thân thiện với môi trường (green plastics technology), cụ thể nhựa phenol hoặc nhựa epoxy.

Điều ngạc nhiên hơn là, các tính chất hóa lý đặc trưng của lignin này cho thấy có thể thay thế hoàn hảo cho muội than để gia cường cơ học trong cấu trúc thể đàn hồi polyme.

Sáng chế được dựa trên các cơ sở phát hiện này.

Việc sử dụng lignin thay cho muội than để làm yếu tố gia cường trong sản xuất hợp thể đàn hồi là đã biết qua tài liệu "Lignin for Reinforcing Rubber" (J.J. KLEIN AND ARTHUR POLLACK - West Virginia Pulp and Paper Company, Charleston - published more than 60 years ago in "INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY Vol. 39, No. 4").

Theo sáng chế, ngoài việc cấu trúc của lignin trong tài liệu nêu trên không được xác định rõ, các tính chất hóa lý của nó, ví dụ diện tích bề mặt riêng và chức phản ứng của nhóm về cơ bản là khác với các tính chất hóa lý của lignin được điều chế và không bị phân hủy.

Các tài liệu sáng chế gần đây hơn, ví dụ EP 2223928 A1, đề cập đến công dụng của lignin "được tạo chức" và tất cả đều đề cập đến lignin được cải biến hóa học trong các chế phẩm trên cơ sở cao su.

Trong tài liệu US 3223697 A, lignin thu được bằng cách đồng kết tủa, tức là lignin được cải biến hóa học được sử dụng làm yếu tố gia cường trong chế phẩm cao su (cột 2, dòng 31 và tiếp theo). Hơn thế nữa, tài liệu này còn chỉ ra rằng các kết quả thu được sau khi nghiền thành bột là không đạt yêu cầu. Do vậy, cho dù đã cố gắng làm tăng diện tích bề mặt riêng và làm giảm cỡ hạt, nhưng việc thay muội than bằng lignin vẫn chưa thành công.

Tiếp theo, (cột 3, dòng 5 và tiếp theo), tài liệu nêu trên đã chỉ ra cách làm giảm đường kính hạt để thu được diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 3 đến 5m²/g. Trước hết, kết quả của việc cải biến này là không đạt yêu cầu, và sau đó là, vẫn cần phải sử dụng lignin cải biến hóa học. Tiếp theo, tài liệu nêu trên, bắt đầu từ cột 3, dòng 17 và tiếp theo, còn đề cập đến quy trình gia nhiệt và cải biến hoá học lignin để thu được lignin dạng bột có diện tích bề mặt riêng ít nhất 20m²/g.

Tài liệu US 3984362 A đề cập đến lignin được cải biến hóa học và cụ thể đến các ví dụ 1 và 2 (cụ thể, xem các sản phẩm được bổ sung để điều chế lignin dạng bột). Tài liệu này mô tả quy trình điều chế lignin bằng cách rửa và tái kết tủa ở độ pH axit

trước khi sử dụng nó dưới dạng hỗn hợp với cao su, tức là chuẩn bị trước khi sử dụng.

Lignin để sử dụng theo sáng chế khác biệt ở chỗ nó không được cải biến hoá học và các nhóm chức của nó là “có sẵn”.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến phương pháp gia cường cơ học polyme thể đàn hồi, bao gồm bước trộn polyme đàn hồi với lignin không được cải biến hóa học có các nhóm chức có sẵn mà có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $5 \text{ m}^2/\text{g}$, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ $1 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$, trong đó lignin này có trọng lượng phân tử thấp và có trọng lượng phân tử (M_w) nằm trong khoảng từ 700 g/mol đến 2000 g/mol , và lignin này có chỉ số đa phân tán bằng khoảng 1,3.

Các đặc tính khác của lignin theo sáng chế là:

- lignin nêu trên có trọng lượng phân tử thấp và trọng lượng phân tử (M_w) của nó nằm trong khoảng từ 700 g/mol đến 2000 g/mol ;
- lignin nêu trên có chỉ số đa phân tán bằng khoảng 1,3;
- lignin nêu trên bao gồm các nhóm chức có sẵn được chọn từ nhóm bao gồm hydroxyl béo, hydroxyl phenol và axit carboxylic;
- hydroxyl béo có mặt với lượng nằm trong khoảng từ $1,5 \text{ mmol/g}$ đến $3,0 \text{ mmol/g}$, tốt hơn là với lượng $2,3 \text{ mmol/g}$;
- hydroxyl phenol có mặt với lượng nằm trong khoảng từ $1,1 \text{ mmol/g}$ đến $2,0 \text{ mmol/g}$, tốt hơn là với lượng không nhỏ hơn $1,1 \text{ mmol/g}$;
- axit carboxylic có mặt với lượng nằm trong khoảng từ $0,5 \text{ mmol/g}$ đến $1,5 \text{ mmol/g}$, tốt hơn là với lượng bằng khoảng $1,0 \text{ mmol/g}$;
- lignin nêu trên có đường kính hạt trung bình khối lượng nằm trong khoảng từ 5 micro đến 100 micro, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 micro đến 15 micro.

Đối tượng của sáng chế cũng là thể đàn hồi.

Sáng chế cũng đề xuất thể đàn hồi chứa lignin được dùng trong các cách sử dụng theo sáng chế.

Theo các khía cạnh khác, thể đàn hồi này không chứa muối than.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế sẽ được mô tả qua các ví dụ thực hiện sáng chế và các bảng kết quả được đưa ra dưới đây chỉ nhằm mục đích minh họa sáng chế mà không làm giới hạn phạm vi của sáng chế, và qua các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Fig.1 là đồ thị minh họa đặc tính phân chia/phân bố cỡ hạt của các hạt BioligninTM 500 micron "chuẩn";

Fig.2 là đồ thị minh họa đặc tính phân chia/phân bố cỡ hạt của các hạt BioligninTM 15 micron đã được nghiền mịn;

Fig.3 đến Fig.6 là ảnh thu được từ kính hiển vi điện tử quét của các hỗn hợp khác nhau của sáng chế và/hoặc các sản phẩm so sánh.

Mô tả chi tiết sáng chế

Bột lignin được điều chế từ BioligninTM thu được theo quy trình CIMV sau:

Việc nghiền "mịn" được thực hiện bằng máy nghiền bi và máy nghiền hành tinh, bằng cách sử dụng rơm BioligninTM, có các đặc tính sau:

- Chất khô: 95%
- Diện tích bề mặt riêng: 1,56m²/g
- Mức độ phân bố cỡ hạt: 50% các hạt này có đường kính hạt trung bình khối lượng nhỏ hơn 15 micro và 90% các hạt này có đường kính hạt trung bình khối lượng nhỏ hơn 100 micro.

Mức độ phân bố cỡ hạt của các hạt này được minh họa trên Fig.1 được kèm theo bản mô tả này.

Ngoài ra, như được thể hiện trên Fig.2, mức độ phân bố cỡ hạt của các hạt BioligninTM "chuẩn" có các đặc tính sau:

- Hàm lượng chất khô: 95%
- Diện tích bề mặt riêng: 0,077m²/g
- Mức độ phân bố cỡ hạt: 40% các hạt này có đường kính hạt trung bình khối lượng nằm trong khoảng từ 350 micro đến 1000 micro và 90% các hạt này có đường kính hạt trung bình khối lượng nằm trong khoảng từ 45 micro đến 1000 micro.

Các thử nghiệm về độ phân tán của BioligninTM trong thể đàn hồi, và cụ thể hơn trong EPDM (etylen-propylen-đien monome) được sử dụng trong toàn bộ các lĩnh vực trong công nghiệp cao su, được thực hiện.

Bột lignin được đưa một cách trực tiếp vào cao su bằng hệ thống trộn cán.

Các kết quả của các thử nghiệm này được so sánh với hỗn hợp đối chứng chứa muội than và EPDM.

Trạng thái kích thước hiển vi của hỗn hợp này được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét (MEB) và các kết quả được thể hiện trên các hình vẽ từ Fig.3 đến Fig.6, với độ phóng đại gấp 250 lần.

Cần lưu ý rằng bất kể mức độ của BioligninTM trong EPDM, thì trong mọi trường hợp, đều quan sát được tính không đồng nhất của hỗn hợp này.

Các thử nghiệm so sánh được thực hiện trên ba mẫu hỗn hợp EPDM/BioligninTM và mẫu đối chứng EPDM/muội than, các kết quả của thử nghiệm này là như được nêu ở dưới đây.

Bảng 1
BioligninTM 500 micron “chuẩn”

Biolignin TM 500 micron				
Tỷ lệ khối lượng của EPDM	100	100	100	100
Tỷ lệ khối lượng của Biolignin		35	72	105
Tỷ lệ khối lượng của muội than	100	0	0	0
Tỷ trọng g/cm ³	1,18		1,06	1,15
Độ cứng shA	69	55	68	OOS
Độ giãn dài khi đứt Eb mm	270	240	165	100
Biến dạng dư khi nén (22 h 70°) %	40			

Bảng 2
BioligninTM 15 micron nghiền mịn, diện tích bề mặt riêng 1,56m²/g

Biolignin TM 15 micron				
Tỷ lệ khối lượng của EPDM	100	100	100	100
Tỷ lệ khối lượng của Biolignin	0	35	72	35
Tỷ lệ khối lượng của muội than	100	0	0	0
Tỷ trọng g/cm ³	1,18			
Độ cứng shA	69	61	62	67
Độ bền đứt DaN	10 đến 15	6,6	13,2	27,2
Độ giãn dài khi đứt Eb mm	170 đến 270	139	342	270

Mặc dù hỗn hợp BioligninTM/EPDM có tính không đồng nhất, nhưng những kết quả này đã cho thấy rằng BioligninTM có thể thay cho muội than trong hỗn hợp trên cơ sở EPDM, với các đặc tính độ cứng và độ giãn dài thỏa mãn.

Việc tăng diện tích bề mặt riêng đã cải thiện độ cứng và độ bền đứt.

Việc tăng mức độ độn đã cải thiện các đặc tính khác nhau.

Trong bản mô tả này, diện tích bề mặt riêng được đo bằng phương pháp “nhiều xạ laze” được xác nhận bằng phương pháp hấp phụ nitơ (phương pháp "BET").

Xem, ví dụ tài liệu:

http://www.malvern.com/LabEng/technology/laser_diffraction/gas_adsorption_b et.htm

Trọng lượng phân tử được xác định theo phương pháp "SEC" ("sắc ký loại trừ kích thước"), dung môi rửa giải THF, kiểm tra "đo chiết suất", ba cột được bố trí theo dãy, 100, 500 và 1000 Angstrom trong SDVB (styren đivinyl benzen) ở nhiệt độ 30°C. Phương pháp thông thường này đã được mô tả trong các tài liệu "BioligninTM" hoặc "CIMV lignin".

Cũng xem, ví dụ tài liệu:

<http://www.malvern.com/labeng/technology/size-exclusion-chromatography.tm>,
hoặc

https://en.wikipedia.org/wiki/Size-exclusion_chromatography

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp gia cường cơ học polyme thể đàn hồi bao gồm bước trộn polyme đàn hồi với lignin không được cải biến hóa học có các nhóm chức có sẵn mà có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $5 \text{ m}^2/\text{g}$, trong đó lignin này có trọng lượng phân tử thấp và có trọng lượng phân tử M_w nằm trong khoảng từ 700 g/mol đến 2000 g/mol , và lignin này có chỉ số đa phân tán bằng khoảng 1,3.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lignin này có các nhóm chức có sẵn được chọn từ nhóm bao gồm hydroxyl béo, hydroxyl phenol và axit carboxylic.
3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó hydroxyl béo có mặt với lượng nằm trong khoảng từ $1,5\text{mmol/g}$ đến $3,0\text{mmol/g}$; hoặc hydroxyl phenol có mặt với lượng nằm trong khoảng từ $1,1\text{mmol/g}$ đến $2,0\text{mmol/g}$; hoặc axit carboxylic có mặt với lượng nằm trong khoảng từ $0,5\text{mmol/g}$ đến $1,5\text{mmol/g}$.
4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lignin này có đường kính hạt trung bình trọng lượng nằm trong khoảng từ 5 micron đến 100 micron.
5. Thể đàn hồi chứa lignin, trong đó lignin này là lignin không được cải biến hóa học có các nhóm chức có sẵn mà có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $5 \text{ m}^2/\text{g}$, trong đó lignin này có trọng lượng phân tử thấp và có trọng lượng phân tử M_w nằm trong khoảng từ 700 g/mol đến 2000 g/mol .
6. Thể đàn hồi theo điểm 5, trong đó thể đàn hồi này không chứa muối than.
7. Thể đàn hồi theo điểm 5, trong đó lignin này có chỉ số đa phân tán bằng khoảng 1,3.
8. Thể đàn hồi theo điểm 5, trong đó lignin này có các nhóm chức có sẵn được chọn từ nhóm bao gồm hydroxyl béo, hydroxyl phenol và axit carboxylic.
9. Thể đàn hồi theo điểm 8, trong đó hydroxyl béo có mặt với lượng nằm trong khoảng

từ 1,5mmol/g đến 3,0mmol/g; hoặc hydroxyl phenol có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1,1mmol/g đến 2,0mmol/g; hoặc axit carboxylic có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,5mmol/g đến 1,5mmol/g.

10. Thử đàn hồi theo điểm 5, trong đó lignin này có đường kính hạt trung bình trọng lượng nằm trong khoảng từ 5 micron đến 100 micron.

11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 1 m²/g đến 2,5 m²/g.

12. Phương pháp theo điểm 2, trong đó hydroxyl béo có mặt với lượng 2,3mmol/g; hoặc hydroxyl phenol có mặt với lượng không nhỏ hơn 1,1mmol/g; hoặc axit carboxylic có mặt với lượng khoảng 1,0mmol/g.

13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lignin này có đường kính hạt trung bình trọng lượng nằm trong khoảng từ 10 micron đến 15 micron.

14. Thử đàn hồi theo điểm 8, trong đó hydroxyl béo có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1,5mmol/g đến 3,0mmol/g; hoặc hydroxyl phenol có mặt với lượng không nhỏ hơn 1,1mmol/g; hoặc axit carboxylic có mặt với lượng khoảng 1,0mmol/g.

15. Thử đàn hồi theo điểm 5, trong đó lignin này có đường kính hạt trung bình trọng lượng nằm trong khoảng từ 10 micron đến 15 micron.

16. Phương pháp gia cường cơ học polyme thử đàn hồi bao gồm bước trộn polyme đàn hồi với lignin không được cải biến hóa học có các nhóm chức có sẵn mà có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ 0,5 m²/g đến 5 m²/g, trong đó lignin này có trọng lượng phân tử Mw nằm trong khoảng từ 700 g/mol đến 2000 g/mol, và lignin này có chỉ số đa phân tán bằng khoảng 1,3.

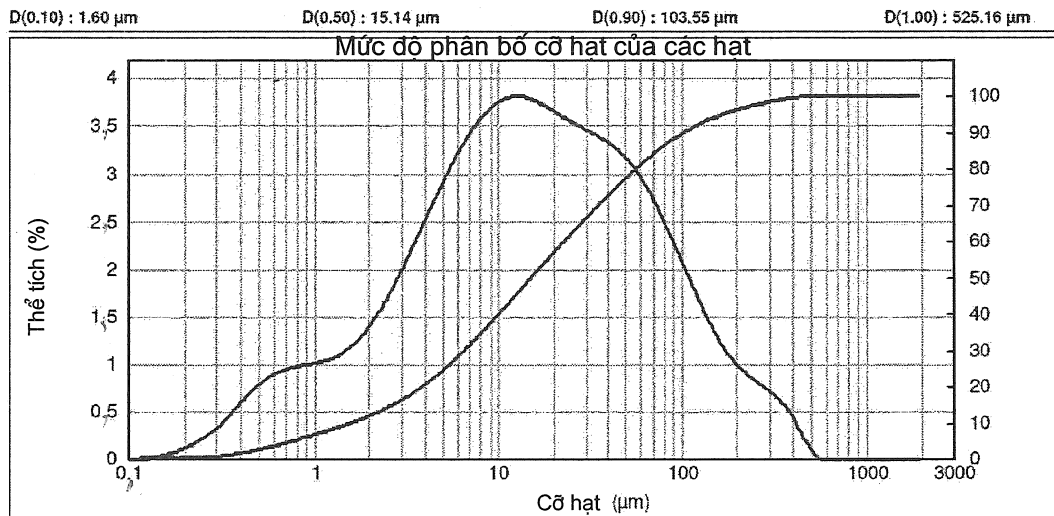


FIG. 1

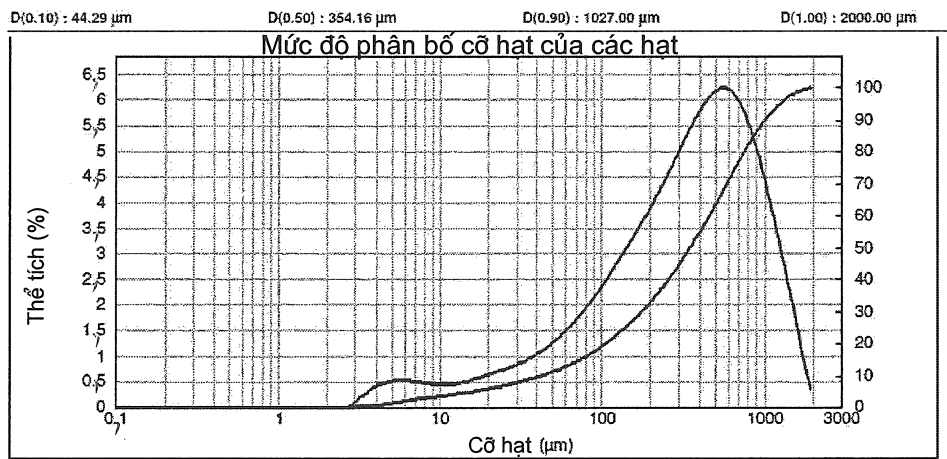


FIG. 2

EPDM/Muội than: X250

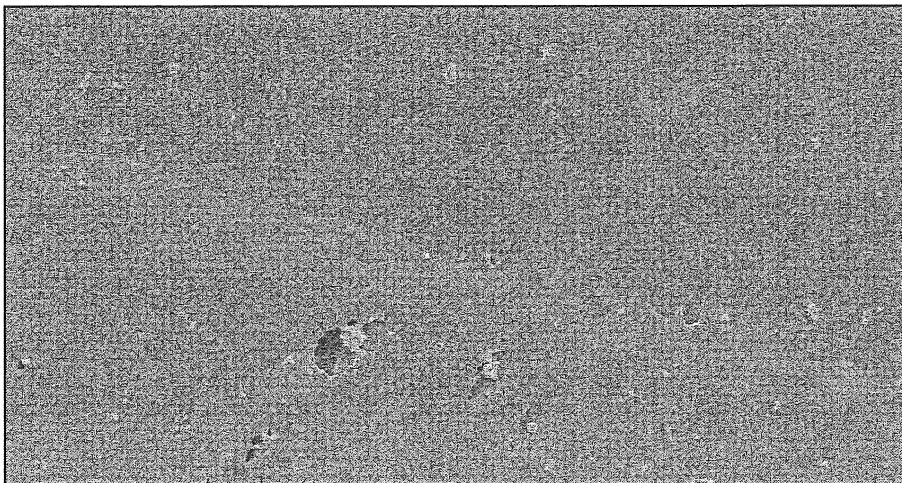


FIG. 3

EPDM/Lignin sinh học 40%: X250

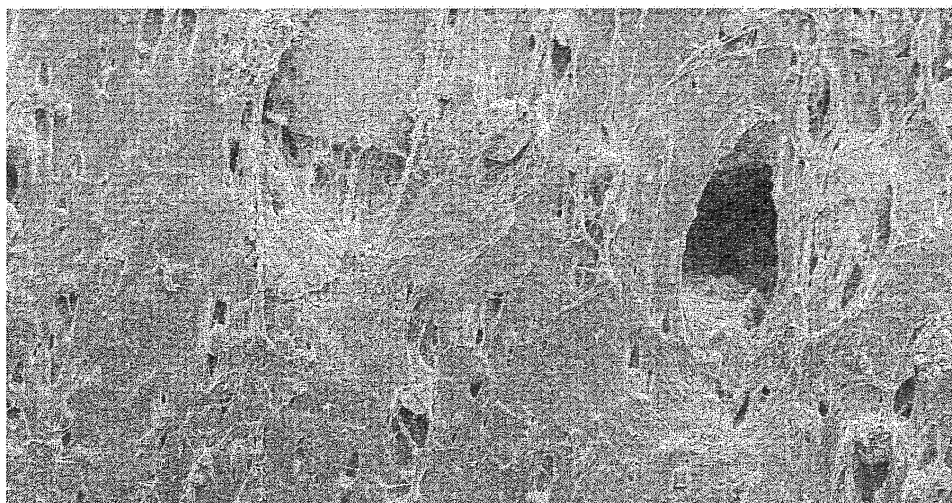


FIG. 4

EPDM/Lignin sinh học 60%: X250

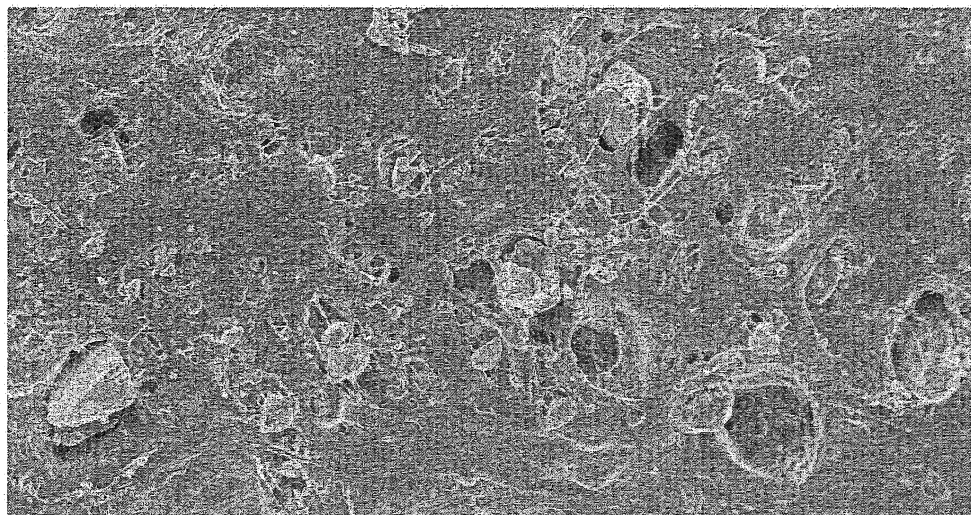


FIG. 5

EPDM/Lignin sinh học 100%: X250

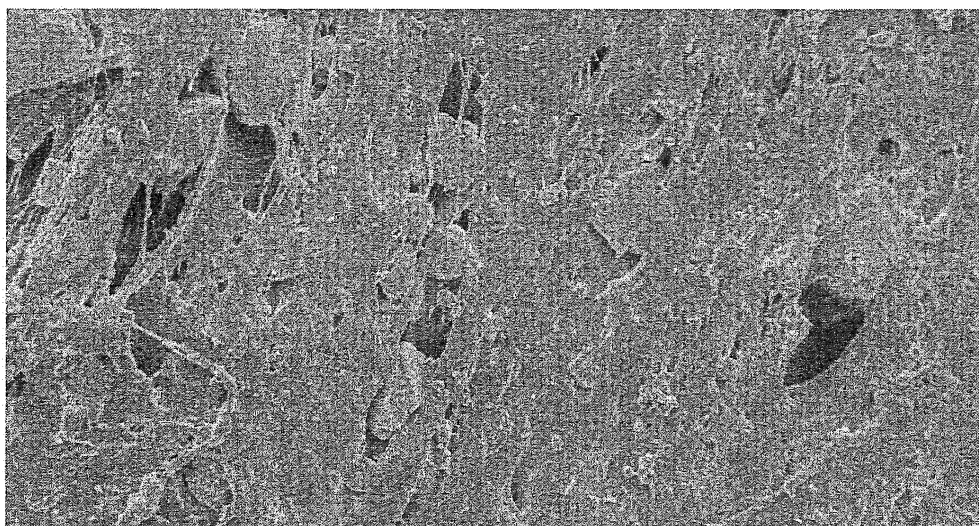


FIG. 6