



(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)



1-0029778

(51)⁷ C08C 19/25; C08L 7/00; C08K 3/36;
C08C 1/02

(13) B

(21) 1-2014-00929

(22) 13/02/2013

(86) PCT/JP2013/053420 13/02/2013

(87) WO 2013/125415 A1 29/08/2013

(30) 2012-037322 23/02/2012 JP

(45) 25/10/2021 403

(43) 25/11/2014 320A

(73) 1. SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED (JP)

1, Higashi 3-chome, Komaki-shi, Aichi-ken 485-8550, JAPAN

2. NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGAOKA UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY (JP)

1603-1, Kamitomiokamachi, Nagaoka-shi, Niigata-ken, 940-2188, JAPAN

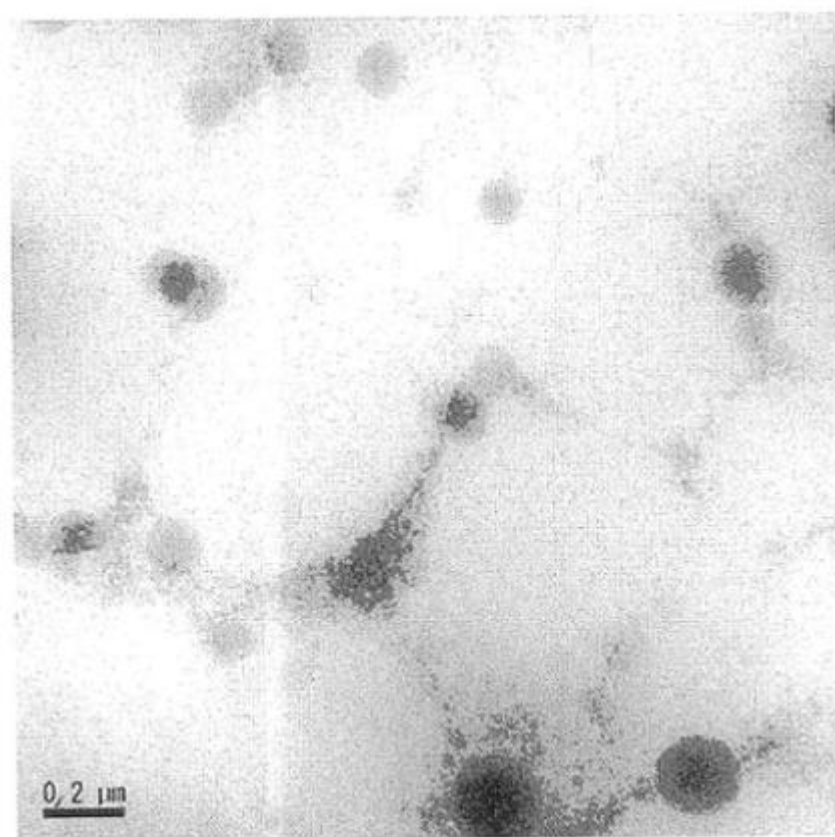
(72) Akio MASE (JP); Osamu WAKISAKA (JP); Seiichi KAWAHARA (JP).

(74) Công ty TNHH Dịch vụ sở hữu trí tuệ ALPHA (ALPHA PLUS CO., LTD.)

(54) VẬT LIỆU CAO SU TỰ NHIÊN BIẾN TÍNH CHỨA SILIC OXIT VÀ PHƯƠNG
PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU NÀY

(57) Sáng chế đề xuất vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit và phương pháp sản xuất vật liệu này mà cho phép sản xuất các sản phẩm bằng cao su có độ bền cao.

Vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit được tạo ra nhờ việc hóa rắn mủ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit thu được bằng cách bổ sung monome vinyl có alkoxysilan vào mủ cao su tự nhiên để copolyme hóa ghép monome vinyl với các hạt cao su tự nhiên và hình thành silic oxit nhờ thủy phân và ngưng tụ alkoxysilan. Vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit này được tạo ra bởi các hạt cao su tự nhiên phân tán trong mạng của mạch ghép bao gồm silic oxit được hình thành.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit, và phương pháp sản xuất vật liệu này để có thể sản xuất các sản phẩm bằng cao su có độ bền cao nhờ sử dụng các đặc tính gia cường của silic oxit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Cao su tự nhiên có các đặc tính rất tốt như độ bền chịu kéo cao và sự tích tụ nhiệt thấp gây ra bởi các rung động. Vì lý do này, cao su tự nhiên được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất lốp xe và các chi tiết chống rung. Để cải thiện các đặc tính của sản phẩm, ví dụ, muội than hoặc silic oxit được trộn vào để làm vật liệu gia cường cho cao su tự nhiên. Silic oxit là nguyên liệu có nguồn gốc tự nhiên và trữ lượng dồi dào. So với việc trộn muội than, các sản phẩm được trộn silic oxit không có màu đen. Tuy vậy, bề mặt của silic oxit, lại bị bao bọc bởi các nhóm silanol ưa nước. Mặt khác, cao su tự nhiên là chất kỵ nước. Do vậy, khi cao su tự nhiên được ngào trộn với silic oxit, ái lực giữa chúng là thấp, khiến cho có thể xảy ra hiện tượng phân tách trên mặt tiếp xúc giữa cao su tự nhiên và silic oxit. Kết quả là, không thể thu được các đặc tính gia cường đủ tốt.

Để giải quyết vấn đề này, đã biết phương pháp trộn các hạt silic oxit đã xử lý bằng chất gắn kết silan vào cao su tự nhiên (ví dụ, xem các công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 2011-174034 và số 2008-7770). Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 9-176385 bộc lộ phương pháp làm biến tính mũ cao su điện bằng chất gắn kết silan, và sau đó bổ sung hợp chất alkoxysilan để tạo ra và phân tán các hạt silic oxit nhờ quy trình sol-gel.

Ái lực đối với cao su tự nhiên được cải thiện nhờ việc xử lý bề mặt silic oxit bằng chất gắn kết silan. Tuy nhiên, như đã được bộc lộ trong các công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 2011-174034 và số 2008-7770, hỗn hợp cao su trước khi lưu hóa và silic oxit đã xử lý bề mặt được ngào trộn, ví dụ, nhờ sử dụng máy trộn Banbury. Silic oxit dễ dàng kết tụ do liên kết hydro của nhóm silanol

vẫn còn dư. Do vậy, khó có thể phân tán silic oxit theo cách đồng đều trong vật liệu cao su bởi các quy trình ngào trộn thông thường, điều này là nguyên nhân của các hạn chế trong việc cải thiện các đặc tính gia cường. Ngoài ra, cần phải thực hiện việc ngào trộn ở nhiệt độ 120°C hoặc cao hơn để cho phép phản ứng giữa silic oxit đã xử lý bề mặt và hỗn hợp cao su diễn ra. Tuy nhiên, việc ngào trộn ở nhiệt độ cao trong một khoảng thời gian dài có thể làm thoái hóa thành phần cao su. Hơn nữa, việc điều khiển phản ứng này là khó khăn do có nhiệt sinh ra trong quá trình ngào trộn.

Trong quy trình được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 9-176385, các hạt silic oxit được tạo ra và được phân tán trong môi trường lỏng (mủ cao su điện biến tính). Cụ thể là, trước hết, mủ cao su điện được cho tác dụng với chất gắn kết silan để liên kết ghép chất gắn kết silan vào các hạt cao su. Tiếp theo, hợp chất alkoxysilan được bổ sung vào mủ cao su điện đã được làm biến tính bằng chất gắn kết silan để tạo ra và phân tán các hạt silic oxit trong mủ cao su. Theo cách này, trong quy trình được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 9-176385, chất gắn kết silan được liên kết vào các hạt cao su sẵn từ trước để cải thiện ái lực giữa các hạt silic oxit đã tạo ra và các hạt cao su.

Quy trình được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 9-176385 đòi hỏi phải thực hiện một phản ứng hai bước gồm: (1) tạo ra các hạt silic oxit nhờ phản ứng sol-gel; và (2) phản ứng giữa các hạt silic oxit đã tạo ra và chất gắn kết silan được liên kết ghép với các hạt cao su. Do vậy, là khó để các hạt silic oxit đã tạo ra tác dụng với chất gắn kết silan ở trạng thái các hạt silic oxit được phân tán theo cách đồng đều. Do vậy, độ phân tán của các hạt silic oxit là không đủ trong quá trình ngào trộn như được mô tả trên đây. Cũng là khó để tất cả các hạt silic oxit đã tạo ra được liên kết với các hạt cao su theo cách tin cậy. Phần hợp chất alkoxysilan không tham gia phản ứng có thể còn lưu lại quanh các hạt cao su. Do vậy, ngay cả trong trường hợp thu được vật liệu cao su bởi quy trình được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 9-176385 thì cũng không thể nói rằng chúng có các đặc tính gia cường đầy đủ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đã được tạo ra để giải quyết vấn đề nêu trên, và mục đích của sáng chế là đề xuất vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit, và phương pháp sản xuất vật liệu này để cho phép sản xuất các sản phẩm bằng cao su có độ bền cao bằng cách liên kết silic oxit ở trạng thái được phân tán theo cách đồng đều với các hạt cao su tự nhiên.

(1) Để giải quyết vấn đề nêu trên, sáng chế đề xuất vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit khác biệt ở chỗ vật liệu này được tạo ra nhờ việc hóa rắn mủ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit thu được bằng cách bổ sung monome vinyl có alkoxysilan vào mủ cao su tự nhiên để copolyme hóa ghép monome vinyl với các hạt cao su tự nhiên, và hình thành silic oxit nhờ thủy phân và ngưng tụ alkoxysilan, trong đó lượng monome vinyl bổ sung không nhỏ hơn 10 phần khối lượng và không lớn hơn 60 phần khối lượng trong 100 phần khối lượng của lượng cao su chứa trong mủ cao su tự nhiên, các hạt cao su tự nhiên được phân tán bên trong mạng được tạo ra từ mạch ghép bao gồm silic oxit, và silic oxit có kích cỡ hạt không nhỏ hơn 10nm và không lớn hơn 150nm.

Cao su tự nhiên đã khử protein thu được bằng cách loại bỏ protein, cũng như mủ của cây cao su tự nhiên, có thể được dùng làm mủ cao su tự nhiên. Trong bản mô tả này, alkoxysilan là cấu trúc mà trong đó một đến ba nhóm alkoxy (-OR, R: nhóm alkyl) được liên kết với một nguyên tử silic. Monome vinyl là monome có cấu trúc vinyl. Cấu trúc vinyl bao gồm dạng $(-C(CH_3)=CH_2)$ trong đó một nguyên tử hydro của nhóm vinyl được thay thế bằng nhóm thế như nhóm metyl $(-CH_3)$, cũng như nhóm vinyl $(-CH=CH_2)$.

Monome vinyl có alkoxysilan được liên kết ghép với các hạt cao su tự nhiên nhờ cấu trúc vinyl. Đồng thời, alkoxysilan của monome vinyl được liên kết bằng cách ghép được thủy phân và ngưng tụ để hình thành silic oxit. Theo cách này, mủ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế được tạo ra nhờ phản ứng chỉ bao gồm một bước bao gồm việc cho mủ cao su tự nhiên tác dụng với monome vinyl có alkoxysilan. Nói cách khác, không cần phải xử lý trước đó mủ cao su tự nhiên bằng chất gắn kết silan. Silic oxit đã tạo ra này được liên kết theo cách tin cậy với các hạt cao su tự nhiên như là một phần của monome vinyl được liên kết bằng cách ghép. Do vậy, silic oxit ít có khả năng bị tách ra khỏi các hạt cao su tự nhiên và tạo ra hiệu quả

gia cường cao. Ngoài ra, silic oxit ít có khả năng bị kết tụ, so với trường hợp silic oxit được ngào trộn với cao su tự nhiên hoặc silic oxit được cho tác dụng với cao su tự nhiên đã xử lý bằng cách ghép silan để được liên kết. Do vậy, silic oxit có thể được phân tán theo cách đồng đều quanh các hạt cao su tự nhiên. Kết quả là, sự kết tụ của silic oxit rất hiếm thấy trong vật liệu cao su thu được từ mủ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế. Điều này làm giảm các nguyên nhân gây đứt gãy, nhờ đó độ bền được cải thiện đáng kể. Việc cải thiện mức độ phân tán của silic oxit làm tăng diện tích bề mặt của silic oxit, điều này giúp cải thiện các đặc tính gia cường.

Vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế có cấu trúc mạng kích thước nano, trong đó các hạt cao su tự nhiên được phân tán bên trong mạng được tạo ra từ monome vinyl (mạch ghép) đã copolyme hóa ghép. Mạch ghép này bao quanh hạt cao su tự nhiên. Mạch ghép bao gồm silic oxit đã tạo ra. Nghĩa là, các hạt silic oxit rất mịn được liên kết với hạt cao su tự nhiên đồng thời được phân tán quanh đó. Vì vậy, độ bền chịu kéo của vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế cao hơn so với vật liệu cao su tự nhiên thông thường thu được bằng cách ngào trộn đơn thuần với silic oxit. Do vậy, vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế là thích hợp để sản xuất các sản phẩm bằng cao su yêu cầu có độ bền.

(2) Phương pháp sản xuất vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm: bước copolyme hóa ghép bằng cách bổ sung monome vinyl có alkoxysilan và chất khơi mào polyme hóa vào mủ cao su tự nhiên để copolyme hóa ghép monome vinyl với các hạt cao su tự nhiên, và hình thành silic oxit nhờ thủy phân và ngưng tụ alkoxysilan; và bước sấy để làm khô mủ cao su thu được này, trong đó lượng monome vinyl có alkoxysilan bổ sung không nhỏ hơn 10 phần khối lượng và không lớn hơn 60 phần khối lượng trong 100 phần khối lượng của lượng cao su chứa trong mủ cao su tự nhiên.

Như được mô tả trong mục (1) nêu trên, ở bước copolyme hóa ghép, monome vinyl có alkoxysilan được liên kết ghép với các hạt cao su tự nhiên, và alkoxysilan của monome vinyl được thủy phân và ngưng tụ để hình thành silic oxit. Silic oxit đã tạo ra này được liên kết theo cách tin cậy với các hạt cao su tự nhiên đồng thời được phân tán theo cách đồng đều bao quanh hạt cao su tự nhiên. Do vậy, vật liệu cao su tự nhiên

biến tính chứa silic oxit có độ bền cao có thể được tạo ra bằng cách sấy mũ cao su thu được.

Ở bước copolyme hóa ghép, kích cỡ hạt của silic oxit cần tạo ra có thể được điều chỉnh bằng cách điều chỉnh, ví dụ, tốc độ khuấy trong quá trình phản ứng và độ pH của mũ cao su tự nhiên. Ví dụ, nếu kích cỡ hạt của silic oxit là nhỏ, thì diện tích bề mặt của silic oxit là lớn. Điều này làm tăng khả năng gia cường. Do vậy, các đặc tính gia cường có thể được cải thiện nhờ sử dụng một lượng silic oxit nhỏ hơn. Ngoài ra, phản ứng được thực hiện trong môi trường lỏng (mũ cao su tự nhiên), khiến cho phản ứng có thể được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn so với trường hợp dùng quy trình ngào trộn. Do đó, thành phần cao su ít có khả năng bị thoái hóa, và hệ số phản ứng là cao.

Phương pháp sản xuất vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế chỉ yêu cầu thực hiện phản ứng chỉ bao gồm một bước là cho mũ cao su tự nhiên tác dụng với monome vinyl có alkoxysilan. Điều này cho phép giảm các công đoạn sản xuất so với quy trình theo công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 9-176385 nêu trên vốn yêu cầu thực hiện phản ứng hai bước. Nhờ phương pháp sản xuất theo sáng chế, vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế như được mô tả trên đây có thể được sản xuất theo cách đơn giản hơn và với chi phí thấp hơn.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1 là ảnh chụp vật liệu cao su theo Ví dụ 2 bằng kính hiển vi điện tử truyền dẫn có độ phóng đại: 10.000 lần (dưới đây gọi là TEM – là các ký tự đầu của thuật ngữ tiếng Anh - Transmission Electron Microscope).

FIG.2 là ảnh chụp phóng to vật liệu cao su bằng kính hiển vi điện tử truyền dẫn TEM (có độ phóng đại: 30.000 lần).

Mô tả chi tiết các phương án ưu tiên thực hiện sáng chế

Mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit, vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit, và phương pháp sản xuất chúng theo sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết dưới đây.

Mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit

Trong việc sản xuất mủ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế, cao su tự nhiên đã khử protein thu được bằng cách loại bỏ protein, cũng như mủ của cây cao su tự nhiên, có thể được dùng làm mủ cao su tự nhiên. Việc sử dụng cao su tự nhiên đã khử protein có thể cải thiện hệ số phản ứng trong quá trình copolyme hóa ghép.

Các ví dụ về cao su tự nhiên có thể là mủ cao su vừa thu hoạch và mủ cao su đã xử lý bằng cách bổ sung amoniac vào mủ cao su vừa thu hoạch (mủ cao su có lượng amoniac cao). Nhiều phương pháp đã biết khác nhau có thể được sử dụng để khử protein của cao su tự nhiên. Ví dụ về các phương pháp này bao gồm (i) phương pháp bổ sung proteaza hay vi khuẩn vào mủ cao su tự nhiên để phân hủy protein (xem công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 6-56902, (ii) phương pháp rửa nhiều lần mủ cao su tự nhiên bằng các chất hoạt động bề mặt như xà phòng, và (iii) phương pháp bổ sung tác nhân cải biến protein được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất trên cơ sở ure có công thức (1) dưới đây và NaClO vào mủ cao su tự nhiên và loại bỏ protein trong mủ cao su sau khi cải biến (xem công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 2004-99696):



(trong đó R là H hoặc các nhóm C₁₋₅ alkyl)

Để dùng làm monome vinyl có alkoxysilan, monome vinyl có alkoxysilan ở một đầu của mạch chính và cấu trúc vinyl ở đầu kia được ưu tiên sử dụng. Trong trường hợp này, alkoxysilan và cấu trúc vinyl có thể được liên kết trực tiếp với nhau, hoặc mạch cacbon (có thể bao gồm một nguyên tử oxy), vòng thơm hay các mạch tương tự có thể nằm xen giữa alkoxysilan và cấu trúc vinyl. Cụ thể là, các ví dụ về monome vinyl có thể là vinyltrimetoxysilan, vinyltriethoxysilan, p-styryltrimetoxysilan, 3-metacryloxypropylmetyldimetoxysilan, 3-metacryloxypropyltrimetoxysilan, 3-acryloxypropyltrimetoxysilan, và 3-metacryloxypropylmetyldietoxysilan, 3-metacryloxypropyltriethoxysilan.

Phản ứng giữa mủ cao su tự nhiên và monome vinyl có alkoxysilan sẽ được mô tả một cách chi tiết sau đây trong phần mô tả phương pháp sản xuất vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit.

Vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit

Vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế được tạo ra bằng cách hóa rắn mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit như được mô tả trên đây. Việc hóa rắn có thể được thực hiện bằng cách sấy mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit. Ví dụ, việc sấy có thể được thực hiện bằng cách làm nóng một lớp phủ thu được bằng cách cấp mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit lên một bề mặt tấm sấy hoặc ngâm tấm sấy trong mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit. Trong vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit đã tạo ra, monome vinyl được copolyme hóa ghép với các hạt cao su tự nhiên (mạch ghép) tạo thành mạng. Mạng được tạo ra từ mạch ghép bao gồm silic oxit đã tạo ra và bao quanh các hạt cao su tự nhiên. Nghĩa là, vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế có cấu trúc mạng kích thước nano, trong đó các hạt cao su tự nhiên được phân tán trong mạng của mạch ghép bao gồm silic oxit.

Nhằm tăng hiệu quả gia cường bằng cách tăng diện tích bề mặt của silic oxit, tốt hơn là kích cỡ hạt của silic oxit trong mạng không lớn hơn 150nm. Tốt hơn nữa là, kích cỡ hạt của silic oxit không lớn hơn 100nm. Trong phạm vi mà phản ứng thủy phân và ngưng tụ alkoxysilan có thể được điều khiển, tốt hơn là kích cỡ hạt của silic oxit không nhỏ hơn 10nm. Tốt hơn nữa là, kích cỡ hạt của silic oxit không nhỏ hơn 15nm. Ví dụ, chiều dài phần dài nhất của silic oxit trên ảnh quan sát được bằng kính hiển vi điện tử truyền dẫn TEM có thể được sử dụng làm kích cỡ hạt của silic oxit.

Phương pháp sản xuất vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit

Phương pháp sản xuất vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế bao gồm bước copolyme hóa ghép và bước sấy. Các bước này được mô tả theo thứ tự dưới đây.

(1) Bước copolyme hóa ghép

Đây là bước bổ sung monome vinyl có alkoxysilan và chất khơi mào polyme hóa vào mũ cao su tự nhiên để copolyme hóa ghép monome vinyl với các hạt cao su tự nhiên, và hình thành silic oxit nhờ thủy phân và ngưng tụ alkoxysilan.

Mũ cao su tự nhiên và monome vinyl có alkoxysilan có thành phần như được mô tả trên đây. Lượng cao su (khối lượng cao su khô, điều này cũng được áp dụng cho

phần mô tả dưới đây) trong mũ cao su tự nhiên không bị giới hạn theo cách cụ thể. Nếu lượng cao su quá thấp, thì lượng vật liệu cao su thu được là nhỏ, điều này là không hiệu quả về mặt giá thành. Trái lại, nếu lượng cao su quá cao, thì thành phần cao su trong mũ cao su sẽ không ổn định. Kết quả là, sự kết tụ các hạt cao su có khả năng xảy ra, khiến cho phản ứng copolyme hóa ghép khó có thể diễn ra theo cách đồng đều. Ví dụ, tốt hơn là lượng cao su không nhỏ hơn 10% khối lượng và không lớn hơn 60% khối lượng.

Tốt hơn là, lượng monome vinyl có alkoxy silan bổ sung (dưới đây đơn giản được gọi là “monome vinyl” ở những chỗ thích hợp) không nhỏ hơn 5 phần khối lượng và không lớn hơn 60 phần khối lượng trong 100 phần khối lượng của lượng cao su chứa trong mũ cao su tự nhiên. Nếu lượng monome vinyl bổ sung nhỏ hơn 5 phần khối lượng, thì có thể không thu được hiệu quả gia cường mong muốn. Tốt hơn là lượng monome vinyl bổ sung không nhỏ hơn 10 phần khối lượng. Ngược lại, nếu lượng monome vinyl bổ sung lớn hơn 60 phần khối lượng, thì độ nhớt đàn hồi vốn có của cao su tự nhiên có thể giảm. Tốt hơn là lượng bổ sung ở mức không lớn hơn 30 phần khối lượng.

Các ví dụ về chất khơi mào polyme hóa có thể là các peroxit như kali persulfat (KPS), amoni persulfat (APS), benzoyl peroxit (BPO), hydro peroxit, cumen hydroperoxit, tert-butylhydroperoxit (TBHPO), di-tert-butylperoxit, và 2,2'-azobisisobutyronitril. Tốt hơn là, chất oxy hóa khử khơi mào polyme hóa có thể được dùng để làm giảm nhiệt độ của phản ứng polyme hóa. Các ví dụ về chất oxy hóa khử được sử dụng kết hợp với các peroxit để làm chất oxy hóa khử khơi mào polyme hóa bao gồm tetraetylenpentin (TEPA), các mercaptan, natri hydro sulfit, ion kim loại khử, và axit ascorbic. Các ví dụ về hỗn hợp thích hợp dùng làm chất oxy hóa khử khơi mào polyme hóa có thể là TBHPO và TEPA, hydro peroxit và muối Fe^{2+} , KPS và natri hydro sulfit. Lượng chất khơi mào polyme hóa bổ sung có thể không nhỏ hơn 0,1 phần khối lượng và không lớn hơn 5 phần khối lượng trong 100 phần khối lượng của lượng cao su chứa trong mũ cao su tự nhiên.

Độ pH của mũ cao su tự nhiên không bị giới hạn theo cách cụ thể. Ví dụ, độ pH nằm trong khoảng từ độ pH=8 đến độ pH=10 là được ưu tiên. Chất nhũ hóa có thể được bổ sung sẵn từ trước vào mũ cao su tự nhiên. Tất cả các chất hoạt động bề mặt

anion, các chất hoạt động bề mặt không ion, và các chất hoạt động bề mặt cation đã biết đều có thể được dùng làm chất nhũ hóa. Ví dụ về các chất hoạt động bề mặt anion có thể là các chất hoạt động bề mặt có gốc axit carboxylic, gốc axit sulfonic và gốc este sulfat. Ví dụ về các chất hoạt động bề mặt không ion có thể là các chất hoạt động bề mặt có gốc ete polyoxyalkylen và gốc ete của rượu đa chức và axit béo. Ví dụ về các chất hoạt động bề mặt cation có thể là các chất hoạt động bề mặt dạng muối alkylamin và dạng muối imidazolin. Ví dụ, chất hoạt động bề mặt anion như natri dodexylsulfat được ưu tiên sử dụng.

Bước này có thể được thực hiện bằng cách bổ sung monome vinyl có alkoxysilan và chất khơi mào polyme hóa vào mũ cao su tự nhiên và khuấy trong thời gian từ 0,5 đến 12 giờ ở nhiệt độ trong phòng. Kết quả là, monome vinyl được liên kết ghép với hạt cao su tự nhiên, và silic oxit được tạo ra nhờ thủy phân và ngưng tụ alkoxysilan. Silic oxit đã tạo ra được liên kết với các hạt cao su tự nhiên như một phần của monome vinyl được liên kết bằng cách ghép đồng thời được phân tán bao quanh hạt cao su tự nhiên. Sau bước này, sẽ tạo ra được mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit.

(2) Bước sấy

Đây là bước sấy mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit thu được ở bước copolyme hóa ghép trước đó. Phương pháp sấy mũ cao su không bị giới hạn một cách cụ thể. Ví dụ, việc sấy có thể được thực hiện bằng cách làm nóng một lớp phủ thu được nhờ cấp mũ cao su lên một bề mặt tấm sấy hoặc ngâm tấm sấy trong mũ cao su. Tốt hơn là, nhiệt độ sấy nằm trong khoảng 50 đến 200°C nhằm loại bỏ nước theo cách hiệu quả có tính đến sự thoái hóa của cao su do tác động nhiệt. Vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit được tạo ra theo cách như vậy.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả một cách cụ thể hơn dưới đây có dựa vào các ví dụ thực hiện.

Quy trình sản xuất mũ cao su tự nhiên đã khử protein

Mũ cao su có lượng amoniac cao (lượng cao su là 60,2% khối lượng, lượng

amoniac là 0,7% khối lượng) do Golden Hope Plantations Berhad (Malaysia) sản xuất được sử dụng làm mủ cao su tự nhiên. Trước hết, mủ cao su có lượng amoniac cao được pha loãng sao cho lượng cao su chiếm 30% khối lượng. Tiếp theo, 1,2g natri dodecyl sulfat (dưới đây được gọi tắt là SDS – sodium dodecyl sulfate - vốn là một chất hoạt động bề mặt anion) được bổ sung vào 1200g mủ cao su đã pha loãng để làm ổn định mủ cao su này. Sau đó, quy trình phân hủy protein được thực hiện bằng cách bổ sung 12g ure vào mủ cao su và khuấy ở tốc độ quay 200 vòng/phút ở nhiệt độ trong phòng trong 10 phút. Sau khi quy trình phân hủy protein hoàn tất, mủ cao su này được tách ly tâm ở tốc độ quay 800 vòng/phút trong 45 phút. Lượng váng được tách ra từ lớp trên cùng được phân tán một lần nữa trong dung dịch nước SDS và được khuấy ở tốc độ quay 300 vòng/phút trong 30 phút. Việc tách ly tâm và phân tán lại này được lặp lại ba lần để thu được mủ cao su tự nhiên đã khử protein. Nồng độ dung dịch nước của SDS dùng trong việc phân tán lại này là 1% khối lượng ở lần thứ nhất, 0,5% khối lượng ở lần thứ hai, và 0,1% khối lượng ở lần thứ ba.

Quy trình sản xuất mủ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit và vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit

Ví dụ 1

Trước hết, 200g mủ cao su tự nhiên đã khử protein có lượng cao su được điều chỉnh đến 20% khối lượng được đưa vào trong một bình chứa làm bằng thép không gỉ và được đưa vào quy trình thay thế nitơ trong một giờ đồng thời khuấy ở nhiệt độ 30°C với tốc độ quay 200 vòng/phút để loại bỏ oxy hòa tan chứa trong mủ cao su. Sau đó, 0,238g TBHPO và 0,500g TEPA dùng làm các chất khơi mào polyme hóa được bổ sung vào mủ cao su ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, quy trình copolyme hóa ghép được thực hiện bằng cách bổ sung 8g 3-metacryloxypropyltrimetoxysilan (MPTMS) thành từng giọt và khuấy trong hai giờ. Nhờ vậy thu được mủ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit. Mủ cao su thu được này được chuyển sang đĩa petri và sấy ở nhiệt độ 50°C để tạo ra vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit dạng tấm có chiều dày 1mm. Vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit này được gọi là vật liệu cao su theo Ví dụ 1.

Ví dụ 2

Vật liệu cao su theo Ví dụ 2 được tạo ra theo cùng cách thức như trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc vinyltriethoxysilan (VTES) được bổ sung thành từng giọt thay cho MPTMS.

Ví dụ 3

Vật liệu cao su theo Ví dụ 3 được tạo ra theo cùng cách thức như trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc p-styryltrimethoxysilan được bổ sung thành từng giọt thay cho MPTMS.

Quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền dẫn TEM

Vật liệu cao su theo các Ví dụ từ 1 đến 3 được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền dẫn TEM (Nhãn hiệu Hitachi H-800, điện áp gia tốc 200kV). Một lát cắt siêu mỏng được chuẩn bị ở -90°C nhờ sử dụng dao siêu vi phẫu (Nhãn hiệu Sorvall MT-6000). FIG.1 là ảnh chụp vật liệu cao su theo Ví dụ 2 bằng kính hiển vi điện tử truyền dẫn TEM để làm ví dụ (độ phóng đại: 10.000 lần). FIG.2 là ảnh chụp của chính vật liệu cao su này bằng kính hiển vi điện tử truyền dẫn TEM được phóng to (độ phóng đại: 30.000 lần).

Như được thể hiện trên Fig.1, lớp mạng có các hạt silic oxit (các phần màu đen) quan sát được bao quanh các hạt cao su tự nhiên (các phần màu trắng). Nghĩa là, có thể khẳng định được rằng vật liệu cao su theo Ví dụ 2 có cấu trúc mạng kích thước nano, trong đó các hạt cao su tự nhiên đã phân tán bên trong mạng được tạo ra từ mạch ghép bao gồm silic oxit. Như được thể hiện trên hình vẽ phóng to trên Fig.2, các hạt lớn có kích cỡ hạt khoảng 150nm và các hạt nhỏ có kích cỡ hạt khoảng 20nm được nhận dạng là silic oxit. Trong các ảnh chụp vật liệu cao su theo các Ví dụ 1 và 3 bằng kính hiển vi điện tử truyền dẫn TEM, các lớp mạng có các hạt silic oxit bao quanh các hạt cao su tự nhiên cũng quan sát được theo cùng cách thức như đối với vật liệu cao su theo Ví dụ 2.

Độ bền chịu kéo

Độ bền chịu kéo (TS) và độ giãn dài khi đứt (E_b) được đo đối với vật liệu cao su theo các Ví dụ từ 1 đến 3. Các phép đo này được thực hiện phù hợp với Tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản (JIS) số K 6251 (2010). Dumbbell No. 7 được sử dụng làm mẫu thử. Các kết quả đo được thể hiện trong Bảng 1. Để so sánh, Bảng 1 cũng thể hiện các trị số của độ bền chịu kéo và độ giãn dài khi đứt của cao su tự nhiên đã khử

protein dùng làm nguyên liệu.

Bảng 1

	Độ bền chịu kéo [MPa]	Độ giãn dài khi đứt [%]
Vật liệu cao su theo Ví dụ 1 (MPTMS)	8,2	880
Vật liệu cao su theo Ví dụ 2 (VTES)	8,5	850
Vật liệu cao su theo Ví dụ 3 (p-styryltrimetoxysilan)	12.1	920
Cao su tự nhiên đã khử protein	3,7	950

Như được thể hiện trong Bảng 1, độ bền chịu kéo của vật liệu cao su theo các Ví dụ từ 1 đến 3 cao hơn đáng kể so với độ bền chịu kéo của cao su tự nhiên đã khử protein. Dựa vào phân mô tả trên đây, có thể khẳng định được rằng mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế và vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit thu được bằng cách sấy mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit có độ bền cao. Cũng có thể khẳng định được rằng, nhờ phương pháp sản xuất theo sáng chế, có thể chắc chắn tạo ra được vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit có độ bền cao.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Nhờ mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế và vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit thu được bằng cách sấy mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit, có thể sản xuất được các sản phẩm bằng cao su có độ bền cao. Do vậy, mũ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit và vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo sáng chế là hữu dụng làm vật liệu thay thế cho cao su tổng hợp, ví dụ, để làm nguyên liệu cho việc sản xuất lốp xe và các chi tiết cao su chống rung.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit khác biệt ở chỗ vật liệu này được tạo ra nhờ việc hóa rắn mủ cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit thu được bằng cách bổ sung monome vinyl có alkoxysilan vào mủ cao su tự nhiên để copolyme hóa ghép monome vinyl với các hạt cao su tự nhiên, và hình thành silic oxit nhờ thủy phân và ngưng tụ alkoxysilan,

trong đó lượng monome vinyl bổ sung không nhỏ hơn 10 phần khối lượng và không lớn hơn 60 phần khối lượng trong 100 phần khối lượng của lượng cao su chứa trong mủ cao su tự nhiên,

các hạt cao su tự nhiên được phân tán bên trong mạng được tạo ra từ mạch ghép bao gồm silic oxit, và

silic oxit có kích cỡ hạt không nhỏ hơn 10nm và không lớn hơn 150nm.

2. Vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit theo điểm 1, trong đó monome vinyl chứa alkoxysilan có alkoxysilan ở một đầu của mạch chính và cấu trúc vinyl ở đầu kia.

3. Phương pháp sản xuất vật liệu cao su tự nhiên biến tính chứa silic oxit nêu tại điểm 1, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm:

bước copolyme hóa ghép bằng cách bổ sung monome vinyl có alkoxysilan và chất khơi mào polyme hóa vào mủ cao su tự nhiên để copolyme hóa ghép monome vinyl với các hạt cao su tự nhiên, và hình thành silic oxit nhờ thủy phân và ngưng tụ alkoxysilan; và

bước sấy để làm khô mủ cao su thu được này,

trong đó lượng monome vinyl có alkoxysilan bổ sung không nhỏ hơn 10 phần khối lượng và không lớn hơn 60 phần khối lượng trong 100 phần khối lượng của lượng cao su chứa trong mủ cao su tự nhiên.

FIG. 1

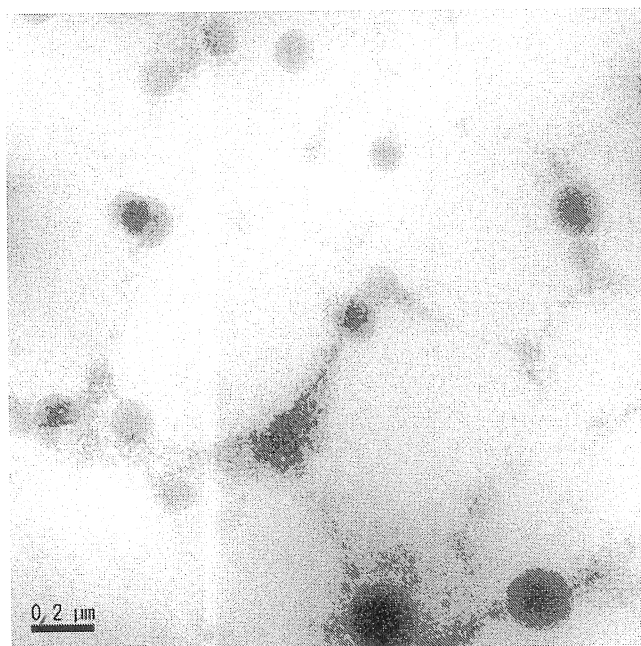


FIG. 2

