



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

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

(11)



1-0035029

(51)⁸ C08J 3/215; C08L 1/00; C08L 21/02;
C08J 5/04

(13) B

(21) 1-2018-01753

(22) 07/10/2016

(86) PCT/JP2016/079963 07/10/2016

(87) WO2017/061605 13/04/2017

(30) 2015-199659 07/10/2015 JP

(45) 27/03/2023 420

(43) 25/07/2018 364A

(73) Nippon Paper Industries Co., Ltd. (JP)

4-1, Oji 1-chome, Kita-ku, Tokyo 114-0002, Japan

(72) ITO, Kotaro (JP); NAKATANI, Takeshi (JP).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHẾ PHẨM CAO SU

(57) Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất chế phẩm cao su chứa các sợi nano xenluloza có độ bền kéo được cải thiện với hàm lượng chất rắn tương đối cao bằng cách tăng cường khả năng phân tán của các sợi nano xenluloza. Mục đích này đạt được bằng quy trình sản xuất chế phẩm cao su chứa các sợi nano xenluloza, bao gồm bước trộn chất rắn khô chứa các sợi nano xenluloza với dịch phân tán chứa nước chứa thành phần cao su.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất chế phẩm cao su.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, đã có các kỹ thuật đã biết để cải thiện các loại độ bền của chế phẩm cao su như độ bền kéo bằng cách thêm vật liệu được sản xuất bởi các sợi cây phân hủy đến cỡ nano, được gọi là các sợi nano xenluloza, thành chế phẩm cao su.

Ví dụ, PTL 1 bộc lộ mẻ cao su/sợi ngắn chính thu được bằng cách khuấy các sợi xenluloza ngắn có đường kính trung bình nhỏ hơn 0,5 μm với nhựa cao su. Tài liệu này mô tả rằng các sợi ngắn có thể được phân tán một cách đồng nhất trong cao su bằng cách làm phân tán các sợi ngắn có sợi nhỏ có đường kính sợi trung bình nhỏ hơn 0,5 μm trong nước trước và trộn nó với nhựa cao su và làm khô hỗn hợp và chế phẩm cao su thể hiện sự cân bằng tốt giữa sự gia cường của cao su và độ chịu mài có thể thu được bằng cách sử dụng mẻ cao su/sợi ngắn chính này.

Tuy nhiên, hàm lượng chất rắn trong dịch phân tán chứa nước của các sợi nano xenluloza trong phương pháp này là thấp đến mức vài phần trăm hoặc nhỏ hơn sao cho nếu dịch phân tán này được thêm vào nhựa cao su, hàm lượng chất rắn tổng của hỗn hợp thu được là quá thấp để sử dụng.

Mặt khác, chất rắn thu được bằng cách làm khô sợi nano xenluloza phân tán trong nước là đã biết. Tuy nhiên, các sợi nano xenluloza khi khô là không phân tán lại trong nước đủ. Vài phương pháp để phân tán lại các sợi nano xenluloza rắn khô trong nước đã được đề xuất, bao gồm làm đông khô, làm khô điểm tới hạn, thay thế nước bằng dung môi hữu cơ sau đó làm khô, cũng như trộn các sợi nano xenluloza với polyme hòa tan trong nước và làm khô hỗn hợp (PTL 2), nhưng PTL 2 không mô tả việc thêm các chất rắn khô vào chế phẩm cao su.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

PTL 1: JPA 2006-206864

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn quốc tế số 2015/107995

Bản chất kỹ thuật của sáng chế**Vấn đề kỹ thuật**

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất chế phẩm cao su với hàm lượng rắn tương đối cao trong đó sự gia cường được cải thiện đến mức đủ bằng cách thêm các sợi nano xenluloza.

Giải pháp cho vấn đề**Sáng chế đề xuất:**

- (1) Quy trình sản xuất chế phẩm cao su chứa các sợi nano xenluloza, bao gồm bước trộn chất rắn khô chứa các sợi nano xenluloza với dịch phân tán chứa nước chứa thành phần cao su.
- (2) Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo mục (1), trong đó còn bao gồm bước tạo chất rắn khô bằng cách loại bỏ môi trường phân tán khỏi dịch phân tán của các sợi nano xenluloza.
- (3) Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo mục (1), trong đó chất rắn khô chứa các sợi nano xenluloza chứa 5 đến 50 % theo khối lượng polyme hòa tan trong nước dựa trên chất rắn khô của các sợi nano xenluloza.
- (4) Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo mục (1) hoặc (3), trong đó chất rắn khô chứa các sợi nano xenluloza thu được bằng cách loại bỏ môi trường phân tán khỏi dịch phân tán chứa các sợi nano xenluloza và polyme hòa tan trong nước sử dụng máy sấy kiểu trống.
- (5) Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo mục bất kỳ trong số các mục (1), (3) hoặc (4), trong đó chất rắn khô chứa các sợi nano xenluloza thu được bằng cách điều chỉnh độ pH của dịch phân tán chứa các sợi nano xenluloza và polyme hòa tan trong nước ở 9 đến 11 và sau đó loại bỏ môi trường phân tán.
- (6) Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo mục (2), trong đó dịch phân tán của các sợi nano xenluloza chứa 5 đến 50 % theo khối lượng polyme hòa tan trong nước dựa trên lượng chất rắn khô của các sợi nano xenluloza.
- (7) Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo mục (2) hoặc (6), trong đó dịch phân tán của các sợi nano xenluloza chứa polyme hòa tan trong nước, và bước sản xuất bao gồm loại bỏ môi trường phân tán khỏi dịch phân tán chứa các sợi nano xenluloza và polyme

hòa tan trong nước sử dụng máy sấy kiểu trống.

(8) Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo mục bất kỳ trong số các mục từ (2), (6) hoặc (7), trong đó dịch phân tán của các sợi nano xenluloza chứa polyme hòa tan trong nước và bước sản xuất bao gồm điều chỉnh độ pH của dịch phân tán chứa các sợi nano xenluloza và polyme hòa tan trong nước ở 9 đến 11 và sau đó loại bỏ môi trường phân tán.

(9) Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (8), trong đó các sợi nano xenluloza có hàm lượng nhóm carboxyl là 0,6 đến 2,0 mmol/g trên khối lượng khô của các sợi nano xenluloza.

(10) Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (8), trong đó các sợi nano xenluloza có mức thế carboxymetyl là 0,01 đến 0,50 trên đơn vị glucoza của các sợi nano xenluloza.

(11) Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (8), trong đó các sợi nano xenluloza có mức thế cation là 0,01 đến 0,40 trên đơn vị glucoza của các sợi nano xenluloza.

(12) Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo mục bất kỳ trong số các mục từ (3) đến (11), trong đó polyme hòa tan trong nước là carboxymetyl xenluloza hoặc muối của nó.
Hiệu quả của sáng chế

[0009] Theo sáng chế, có thể đề xuất chế phẩm cao su ở hàm lượng chất rắn tương đối cao trong đó độ bền kéo được cải thiện bằng cách tăng cường thêm khả năng phân tán của các sợi nano xenluloza.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “X đến Y” có nghĩa là bao gồm hai đầu cuối X và Y. Thuật ngữ “X hoặc Y” có nghĩa là một trong số X hoặc Y, hoặc cả hai.

<Các sợi nano xenluloza>

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “các sợi nano xenluloza” đề cập đến các sợi mịn có đường kính sợi trung bình trong khoảng 4 đến 500 nm và tỷ lệ diện mạo trung bình là 100 hoặc lớn hơn, có thể thu được bằng cách phân rã vật liệu nền xenluloza chưa được cải biến hoặc được cải biến về mặt hóa học.

Đường kính sợi trung bình và độ bền trung bình của các sợi nano xenluloza có thể thu được bằng cách xác định giá trị trung bình của đường kính sợi và độ bền của sợi sử dụng kính hiển vi quét điện tử phát xạ trường (field emission scanning electron microscope - FE-SEM). Tỷ lệ diện mạo có thể được tính toán theo phương trình dưới đây:

Tỷ lệ diện mạo = độ bền trung bình của sợi / đường kính sợi trung bình.

Theo sáng chế, vật liệu nền xenluloza có thể không được cải biến hoặc được cải biến về mặt hóa học bằng, ví dụ, oxy hóa, ete hóa, phosphat hóa, este hóa, liên kết xilan, flo hóa, cation hóa hoặc tương tự, nhưng tốt hơn là vật liệu được cải biến về mặt hóa học để làm tăng ái lực cho cao su, tốt hơn nữa là được oxy hóa bằng hợp chất N-oxyl, được carboxymetyl hóa hoặc cation hóa.

<Vật liệu nền xenluloza>

Theo sáng chế, bất kỳ vật liệu xenluloza nền đã biết nào có thể được sử dụng, bao gồm các vật liệu từ thực vật (ví dụ, gỗ, tre, cây gai dầu, cây đay, cây dâm bụt Ấn Độ, phế thải từ nông trại, vải, bột giấy (bột giấy kraft gỗ mềm chưa tẩy trắng (unbleached softwood kraft pulp -NUKP), bột giấy kraft gỗ mềm đã được tẩy (bleached softwood kraft pulp -NBKP), bột giấy kraft bằng gỗ cứng chưa tẩy trắng (unbleached hardwood kraft pulp -LUKP), bột gỗ kraft bằng gỗ cứng đã tẩy trắng (bleached hardwood kraft pulp -LBKP), bột gỗ sulfite bằng gỗ mềm chưa tẩy trắng (unbleached softwood sulfite pulp -NUSP)), bột gỗ sulfite bằng gỗ mềm đã tẩy trắng (bleached softwood sulfite pulp -NBSP), bột giấy cơ nhiệt (thermomechanical pulp -TMP), bột giấy tái chế, giấy thải và tương tự)), động vật (ví dụ, *Ascidacea*), tảo, vi sinh vật (ví dụ, vi khuẩn axit axetic (*Acetobacter*)), các sản phẩm sản xuất bởi vi sinh vật và nguồn tương tự. Tốt hơn là các sợi xenluloza dẫn xuất từ thực vật hoặc vi sinh vật, trong số đó các sợi xenluloza được dẫn xuất từ thực vật là được ưu tiên hơn.

Đường kính sợi của vật liệu nền bằng sợi xenluloza sử dụng theo sáng chế nằm trong khoảng từ, nhưng không chỉ giới hạn ở, 1 μm đến 1 mm được biểu hiện ở đường kính sợi trung bình. Vật liệu tinh chế điển hình có đường kính sợi ở mức 50 μm . Khi các vật liệu được tinh chế từ các mảnh nhỏ hoặc nguồn tương tự có kích thước vài centimet, ví dụ, chúng tốt hơn là được xử lý về mặt hóa học bởi máy nghiền như máy tinh chế

hoặc hoặc máy đập đến kích thước ở mức 50 μm . Vật liệu nền xenluloza tốt hơn là được phân tán trong nước.

<Sự oxy hóa>

Theo sáng chế, các vật liệu nền xenluloza có thể bị oxy hóa bởi phương pháp đã biết mà không giới hạn cụ thể miễn là hàm lượng nhóm carboxyl tốt hơn 0,6 mmol/g đến 2,0 mmol/g dựa trên khối lượng khung khô các sợi nano xenluloza.

Ví dụ, xenluloza oxy hóa có thể thu được bằng cách oxy hóa xenluloza sử dụng tác nhân oxy hóa trong nước với sự có mặt của hợp chất N-oxyl và hợp chất được lựa chọn từ nhóm bao gồm brom, iot và hỗn hợp của chúng. Phản ứng oxy hóa này cho phép nhóm hydroxyl cơ sở ở vị trí C6 của vòng glucopyranoza trên bề mặt của xenluloza được oxy hóa chọn lọc để tạo thành sợi xenluloza có nhóm aldehyt và nhóm carboxyl hoặc nhóm carboxylat trên bề mặt. Trong quá trình phản ứng, nồng độ của xenluloza không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng tốt hơn là 5 % theo khối lượng hoặc nhỏ hơn. Thuật ngữ “hợp chất N-oxyl” đề cập đến hợp chất có khả năng tạo ra gốc nitroxyl. Bất kỳ hợp chất N-oxyl nào cũng có thể được sử dụng miễn là chúng thúc đẩy phản ứng oxy hóa được định hướng.

Lượng hợp chất N-oxyl được sử dụng không bị giới hạn một cách cụ thể miễn là đó là lượng xúc tác đủ để oxy hóa xenluloza được sử dụng làm vật liệu nền. Ví dụ, tốt hơn là 0,01 đến 10 mmol, tốt hơn nữa là 0,01 đến 1 mmol, vẫn tốt hơn nữa là 0,05 đến 0,5 mmol trên gram xenluloza khô. Cũng tốt hơn nếu lượng này nằm trong khoảng 0,1 đến 4 mmol/L so với hệ phản ứng. Thuật ngữ “bromua” đề cập đến hợp chất chứa bromin, ví dụ về các hợp chất này bao gồm các bromua kim loại kiềm mà có thể được ion hóa bằng cách phân ly trong nước. Tương tự, thuật ngữ “iodua” đề cập đến hợp chất chứa iot, ví dụ về các hợp chất này bao gồm các iodua kim loại kiềm. Lượng bromua bromua hoặc iodua sử dụng có thể được chọn trong khoảng mà có thể thúc đẩy phản ứng oxy hóa. Tổng lượng bromua và iodua tốt hơn là 0,1 đến 100 mmol, tốt hơn nữa là 0,1 đến 10 mmol, vẫn tốt hơn nữa là 0,5 đến 5 mmol trên gram xenluloza khô, ví dụ. Bất kỳ tác nhân oxy hóa đã biết nào cũng có thể được sử dụng, bao gồm, ví dụ, halogen, axit hypohalous, axit halous, axit perhalic hoặc muối của chúng, halogen oxit, peroxit và các chất tương tự. Trong số các chất khác, natri hypoclorit được ưu tiên vì nó không

đất và có tác động thấp đến môi trường. Lượng tác nhân oxy hóa thích hợp được sử dụng tốt hơn là 0,5 đến 500 mmol, tốt hơn nữa là 0,5 đến 50 mmol, vẫn tốt hơn nữa là 1 đến 25 mmol, tốt nhất là 3 đến 10 mmol trên gram xenluloza khô, ví dụ. Cũng tốt hơn nếu lượng này trong khoảng từ 1 đến 40 mol trên mole hợp chất N-oxyl, ví dụ.

Trong quá trình oxy hóa xenluloza, phản ứng tiến hành một cách hiệu quả ngay cả trong điều kiện tương đối nhẹ. Do đó, nhiệt độ phản ứng tốt hơn là từ 4 đến 40 °C, hoặc có thể là nhiệt độ phòng xung quanh 15 đến 30 °C. Khi phản ứng xảy ra, quan sát thấy sự giảm độ pH của dung dịch phản ứng vì các nhóm carboxyl được tạo ra trong xenluloza. Để đảm bảo phản ứng oxy hóa xảy ra hiệu quả, dung dịch kiềm như dung dịch nước natri hydroxit tốt hơn là được thêm vào để duy trì độ pH của dung dịch phản ứng trong khoảng 8 đến 12, tốt hơn là 10 đến 11. Môi trường phản ứng tốt hơn là nước vì dễ xử lý, ít có khả năng gây ra các phản ứng phụ và vì các lí do khác. Giai đoạn phản ứng trong phản ứng oxy hóa có thể được chọn một cách thích hợp phụ thuộc vào mức độ oxy hóa xảy ra, điển hình là trong khoảng từ 0,5 đến 6 giờ, ví dụ, 0,5 đến 4 giờ. Ngoài ra, phản ứng oxy hóa có thể được thực hiện trong hai giai đoạn. Ví dụ, xenluloza đã oxy hóa được lọc ra sau khi hoàn thành phản ứng giai đoạn thứ nhất có thể được oxy hóa lại trong cùng điều kiện phản ứng hoặc khác, từ đó phản ứng không bị ức chế bởi natri tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ trong phản ứng giai đoạn thứ nhất và sự oxy hóa hiệu quả có thể đạt được.

Ví dụ khác về phương pháp carboxyl hóa (oxy hóa) có thể bao gồm tiếp xúc vật liệu nền xenluloza với khí chứa ozon. Phản ứng oxy hóa này cho phép các nhóm hydroxyl ở ít nhất vị trí 2 và 6 của vòng glucopyranoza được oxy hóa và mạch xenluloza được tách ra. Nồng độ ozon trong khí chứa ozon tốt hơn là 50 đến 250 g/m³, tốt hơn nữa là 50 đến 220 g/m³. Lượng ozon được thêm vào vật liệu nền xenluloza tốt hơn là từ 0,1 đến 30 phần khối lượng, tốt hơn nữa là 5 đến 30 phần khối lượng trên 100 phần khối lượng hàm lượng chất rắn trong vật liệu nền xenluloza. Nhiệt độ ozon hóa tốt hơn là 0 đến 50 °C, tốt hơn nữa là 20 đến 50 °C. Thời gian ozon hóa không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng trong khoảng 1 đến 360 phút, tốt hơn là trong khoảng 30 đến 360 phút. Nếu các điều kiện ozon hóa nằm trong các khoảng này, xenluloza oxy hóa có thể thu được với hiệu suất tốt vì xenluloza có thể được ngăn không bị oxy hóa và bị tách quá

mức. Sự ozon hóa có thể nối tiếp bởi việc oxy hóa sau đó sử dụng tác nhân oxy hóa. Tác nhân oxy hóa sử dụng cho việc oxy hóa sau đó không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng có thể bao gồm các hợp chất clo như clo oxit và natri clorit; và oxy, hydro peroxit, axit persulfuric, axit peraxetic và chất tương tự. Ví dụ, việc oxy hóa sau đó hóa có thể được thực hiện bằng cách hòa tan một trong các tác nhân oxy hóa này trong nước hoặc trong dung môi hữu cơ phân cực như rượu để tạo thành dung dịch của tác nhân oxy hóa và nhúng vật liệu nền xenluloza trong dung dịch.

Lượng nhóm carboxyl, nhóm carboxylat, và nhóm aldehyt trong sợi xenluloza có thể được điều chỉnh bằng cách kiểm soát các điều kiện phản ứng được mô tả trên đây như lượng tác nhân oxy hóa thêm vào, thời gian phản ứng và thông số tương tự. Hàm lượng nhóm carboxyl có thể được xác định bằng phương pháp sau đây, ví dụ: 60 ml hồ xenluloza được oxy hóa nồng độ 0,5 % theo khối lượng (nước phân tán) được tạo ra và được điều chỉnh đến độ pH 2,5 bằng cách thêm dung dịch nước axit clohydric 0,1M, và sau đó dung dịch nước natri hydroxit 0,05N được thêm từng giọt vào trong khi độ dẫn điện được đo đến khi pH đạt đến 11, và hàm lượng nhóm carboxyl có thể được tính toán từ lượng natri hydroxit (a) được tiêu thụ trong giai đoạn trung hòa axit yếu đặc trưng bởi sự thay đổi độ dẫn điện chậm theo phương trình sau đây:

Hàm lượng nhóm carboxyl [mmol/g xenluloza oxy hóa hoặc các sợi nano xenluloza oxy hóa] = $a \text{ [ml]} \times 0,05 / \text{khối lượng [g] xenluloza oxy hóa}$.

<Carboxymetyl hóa>

Theo sáng chế, các vật liệu nền xenluloza có thể được carboxymetyl hóa bằng phương pháp đã biết mà không bị giới hạn một cách cụ thể miễn là mức độ thế carboxymetyl tốt hơn là 0,01 đến 0,50 trên đơn vị glucoza khan của xenluloza. Là một ví dụ, xenluloza được carboxymetyl hóa được điều chế theo phương pháp sau đây, nhưng nó cũng có thể được tổng hợp bằng phương pháp trước đây đã biết, hoặc có bán trên thị trường. Xenluloza được sử dụng làm vật liệu khởi đầu trong dung môi bao gồm nước hoặc rượu thấp hoặc cả hai với lượng từ 3 đến 20 lần khối lượng xenluloza. Rượu thấp bao gồm một cách cụ thể là metanol, etanol, rượu N-propylic, rượu isopropylic, N-butanol, isobutanol, tert-butanol hoặc rượu tương tự, được sử dụng một mình hoặc dưới dạng dung môi hỗn hợp của hai hoặc nhiều rượu. Tỷ lệ rượu thấp là 60 đến 95 % theo

khối lượng khi nó được sử dụng trong dung môi hỗn hợp. Tác nhân kiềm hóa bao gồm hydroxit kim loại kiềm như natri hydroxit hoặc kali hydroxit được sử dụng với lượng 0,5 đến 20 đương lượng mol trên phần glocoza khan còn lại của vật liệu khởi đầu. Vật liệu khởi đầu, dung môi, tác nhân kiềm hóa được trộn lẫn để thực hiện quá trình ngâm kiềm ở nhiệt độ phản ứng 0 đến 70 °C, tốt hơn là 10 đến 60 °C trong giai đoạn phản ứng là 15 phút đến 8 giờ, tốt hơn là 30 phút đến 7 giờ. Sau đó, tác nhân carboxymetyl hóa được thêm vào với lượng 0,05 đến 10,0 đương lượng mol trên phần glocoza còn lại để thực hiện phản ứng ete hóa ở nhiệt độ phản ứng là 30 đến 90 °C, tốt hơn là 40 đến 80 °C trong giai đoạn phản ứng là 30 phút đến 10 giờ, tốt hơn là 1 giờ đến 4 giờ.

Mức độ thế carboxymetyl trên đơn vị glucoza có thể được xác định bằng phương pháp dưới đây, ví dụ. Đó là, 1) thêm khối lượng chính xác khoảng 2,0 g sợi xenluloza được carboxymetyl hóa (khô) vào bình Erlenmeyer 300 mL với nút nhám thủy tinh. 2) Thêm 100 mL dung dịch được điều chế bằng cách thêm 100 mL axit nitric đậm đặc loại đặc biệt vào 1000 mL axit nitric -metanol, và rung lắc hỗn hợp trong 3 giờ để chuyển hóa muối carboxymetyl xenluloza (xenluloza CM) thành xenluloza CM được thế hydro. 3) Thêm lượng chính xác là 1,5 đến 2,0 g xenluloza CM được thế hydro (lượng khô) vào bình Erlenmeyer 300 mL với nút nhám thủy tinh. 4) Làm ướt xenluloza CM được thế hydro với 15 mL metanol 80 %, và thêm 100 mL NaOH 0,1N, và rung lắc hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ. 5) Sử dụng phenolphthalein làm chất chỉ thị, chuẩn độ ngược lượng dư của NaOH với H₂SO₄ 0,1N. 6) Tính toán mức độ thế carboxymetyl (DS) bằng phương trình sau:

$$A = [(100 \times F' - (H_2SO_4 \text{ 0,1N}) (mL) \times F) \times 0,1] / (\text{khối lượng khô (g) của xenluloxa CM được thế hydro})$$

$$DS = 0,162 \times A / (1 - 0,058 \times A)$$

A: Lượng NaOH 1N (mL) yêu cầu để trung hòa 1 g xenluloza CM được thế hydro

F': hệ số của H₂SO₄ 0,1N

F: hệ số của NaOH 0,1N.

<Cation hóa>

Theo sáng chế, các vật liệu nền xenluloza có thể được cation hóa bằng phương pháp đã biết. Việc cation hóa cho phép các phân tử xenluloza mang, ví dụ, amoni,

phosphoni hoặc sulfoni, hoặc nhóm chứa amoni, phosphoni hoặc sulfoni, tốt hơn là nhóm chứa amoni, đặc biệt tốt hơn là nhóm chứa amoni bậc bốn. Phương pháp cation hóa cụ thể không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng ví dụ, xenluloza được cải biến về mặt cation mang nhóm chứa amoni bậc bốn có thể thu được bằng cách cho phản ứng vật liệu nền xenluloza với tác nhân cation hóa như glycidyltrimethylamoni clorua, 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylamoni hydrua hoặc dạng halohydrin của nó và hydroxit kim loại kiềm (natri hydroxit, kali hydroxit hoặc chất tương tự) làm chất xúc tác với sự có mặt của nước hoặc rượu chứa 1 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc cả hai. Trong phương pháp này, mức độ thay thế cation trên đơn vị glucoza của xenluloza được cải biến về mặt cation thu được có thể được điều chỉnh bằng cách kiểm soát lượng tác nhân phản ứng cation hóa được thêm vào hoặc tỷ lệ nước hoặc rượu có 1 đến 4 nguyên tử cacbon. Mức độ thế ở đây đề cập đến số phần tử thế được đưa vào trên một cấu trúc đơn vị tạo thành xenluloza (vòng glucopyranoza). Nói cách khác, nó được xác định “giá trị thu được bằng cách chia số mol của các phần tử thế đưa vào cho tổng số mol của nhóm hydroxyl của vòng glucopyranoza”. Trên cơ sở rằng xenluloza tinh khiết chứa ba nhóm hydroxyl có thể thế trên một cấu trúc đơn vị (vòng glucopyranoza), mức thế tối đa theo lý thuyết của sợi xenluloza theo sáng chế là 3 (tối thiểu là 0).

Theo sáng chế, mức thế cation trên một đơn vị glucoza của xenluloza được cải biến về mặt cation tốt hơn là 0,01 đến 0,40. Khi phần tử thế cation được đưa vào sợi xenluloza, sợi xenluloza đẩy nhau về điện tích. Do đó, sợi xenluloza trong đó phần tử cation đã được đưa vào có thể dễ dàng được phân rã thành các sợi nano. Nếu mức thế cation trên một đơn vị glucoza là nhỏ hơn 0,01, chúng không thể được phân rã đủ thành các sợi nano. Tuy nhiên, nếu mức thế cation trên đơn vị glucoza là lớn hơn 0,40, chúng có thể bị phồng lên hoặc hòa tan và không thể được giữ ở hình dạng sợi và do đó không thể được tạo thành các sợi nano. Mức độ cation hóa trên một đơn vị glucoza có thể được tính toán bởi phương trình sau đây từ hàm lượng nitơ được xác định bằng cách sử dụng máy phân tích nitơ tổng TN-10 (của Mitsubishi Chemical Corporation) sau khi mẫu (xenluloza được cải biến về mặt cation) đã được làm khô. Mức thế ở đây đề cập đến giá trị trung bình của số mol của các phần tử thế trên mol đơn vị glucoza khan.

$$\text{Mức thế cation} = (162 \times N) / (1 - 151,6 \times N)$$

N: Hàm lượng nito.

<Sự phân rã>

Theo sáng chế, thiết bị được sử dụng để gây phân rã không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng lực cắt cao hơn tốt hơn là được áp dụng cho dịch phân tán chứa nước bằng cách sử dụng máy kiểu quay tốc độ cao, máy nghiền keo, máy áp suất cao, máy nghiền trục lăn, máy siêu âm hoặc thiết bị tương tự. Đặc biệt là, để gây rã hiệu quả, thiết bị đồng nhất áp suất cao loại ướt hoặc thiết bị đồng nhất áp suất cực cao có khả năng áp dụng áp suất 50 MPa hoặc lớn hơn và lực cắt cao hơn đối với dịch phân tán chứa nước tốt hơn là được sử dụng. Áp suất tốt hơn nữa là 100 MPa hoặc lớn hơn, vẫn tốt hơn nữa là 140 MPa hoặc lớn hơn. Nếu muốn, quy trình gây phân rã và quy trình phân tán sử dụng thiết bị đồng nhất áp suất cao có thể được tiến hành bằng việc xử lý trước các sợi nano xenluloza sử dụng thiết bị trộn, khuấy, nhũ hóa hoặc phân tán đã biết như máy trộn cắt tốc độ cao.

Khi việc phân rã xảy ra bởi quy trình mô tả trên đây, hàm lượng chất rắn thể hiện là nồng độ của vật liệu nền sợi xenluloza là 0,1 % theo khối lượng hoặc cao hơn, tốt hơn là 0,2 % theo khối lượng hoặc cao hơn, đặc biệt là 0,3 % theo khối lượng hoặc cao hơn và 10 % theo khối lượng hoặc ít hơn, đặc biệt là 6% theo khối lượng hoặc ít hơn. Nếu hàm lượng chất rắn quá thấp, hiệu quả sẽ bị giảm đi vì lượng chất lỏng là quá lớn so với lượng vật liệu nền sợi xenluloza được xử lý, nhưng nếu hàm lượng chất rắn quá cao, đặc tính chảy lại giảm đi.

<Polyme tan trong nước>

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “polyme hòa tan trong nước” đề cập đến hợp chất khối lượng phân tử cao hòa tan trong nước, ví dụ về hợp chất này bao gồm dẫn xuất xenluloza (carboxymetyl xenluloza, metyl xenluloza, hydroxypropyl xenluloza, etyl xenluloza), gồm xanthan, xyloglucan, dextrin, dextran, carrageenan, gồm đậu locust, axit alginic, alginat, pullulan, tinh bột, tinh bột khoai tây, tinh bột dong, tinh bột cation, tinh bột được phosphat hóa, tinh bột ngô, gồm arabic, gồm đậu locust, gồm gellan, polydextroza, pectin, chitin, chitin tan trong nước, chitosan, casein, albumin, sản phẩm thủy phân protein đậu tương, pepton, rượu polyvinyllic, polyacrylamit, natri polyacrylat, polyvinylpyrrolidon, polyvinyl axetat, axit polyamino, axit polylactic, axit

polymalic, polyglyxerin, latex, tác nhân hồ sợi colofan, tác nhân hồ sợi nhựa dầu mỏ, nhựa urê, nhựa melamin, nhựa epoxy, nhựa polyamit, nhựa polyamit-polyamin, polyethyleneimin, polyamin, gồm thực vật, polyetylen oxit, polyme liên kết chéo ưa nước, polyacrylat, copolyme tinh bột-axit polyacrylic, gồm me, gồm gellan, pectin, gồm guar và silic đioxit keo cũng như hỗn hợp của một hoặc nhiều chất này. Trong số các chất này, carboxymetyl xenluloza hoặc muối của nó tốt hơn là được sử dụng vì ái lực của chúng. Carboxymetyl xenluloza là polyme hòa tan trong nước được phân biệt với các sợi nano xenluloza chứa nhóm carboxymethyl.

<Chất rắn khô>

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất rắn khô” đề cập đến vật liệu rắn được được bằng cách loại bỏ môi trường phân tán từ dịch phân tán của các sợi nano xenluloza. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất rắn khô” đề cập đến vật liệu trong trạng thái khung khô hoặc ở trạng thái ướt trong đó vật liệu chiếm 12 % theo khối lượng hoặc nhỏ hơn của môi trường phân tán. Đặc biệt là, nó bao gồm chất rắn khô được tạo bởi các sợi nano xenluloza ở dạng một mình hoặc ở dạng kết hợp môi trường phân tán với lượng chỉ ra trên đây hoặc nhỏ hơn, hoặc chất rắn khô bao gồm các sợi nano xenluloza và polyme hòa tan trong nước một mình hoặc kết hợp với môi trường phân tán với lượng chỉ ra trên đây hoặc nhỏ hơn. Môi trường phân tán bao gồm nước hoặc dung môi hữu cơ chứa nước, tốt hơn là nước. Thuật ngữ “loại bỏ môi trường phân tán” có nghĩa là loại bỏ môi trường phân tán bằng cách loại nước (loại bỏ môi trường phân tán) hoặc làm khô dịch phân tán.

Theo sáng chế, chất rắn hoặc plyme rắn hòa tan trong nước có thể được hòa tan hoặc phân tán trong dịch phân tán chứa nước. Ngoài ra, dịch phân tán có thể được điều chỉnh ở pH đến 11 và sau đó tách nước hoặc làm khô, nhờ đó chế phẩm cao su và các sợi nano xenluloza trong chất rắn khô thu được có ái lực với nhau cao. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “dịch phân tán của các sợi nano xenluloza” đề cập đến chất lỏng chứa các sợi nano xenluloza được phân tán trong môi trường phân tán.

Trong chất rắn khô chứa các sợi nano xenluloza và polyme hòa tan trong nước theo sáng chế, lượng polyme hòa tan trong nước tốt hơn là từ 5 đến 50 % theo khối lượng dựa trên chất rắn khô của các sợi nano xenluloza. Nếu lượng này nhỏ hơn 5 %

theo khối lượng, có thể đạt được sự phân tán lại đủ. Tuy nhiên, nếu lượng này lớn hơn 50 % theo khối lượng, các đặc tính của các sợi nano xenluloza bao gồm đặc tính về độ nhớt và độ ổn định phân tán có thể bị suy giảm. Lý do tại sao các chất rắn khô chứa các sợi nano xenluloza và polyme hòa tan trong nước có ái lực cao (khả năng phân tán) đối với thành phần cao su là chưa biết, nhưng được giả sử là thuộc trường hợp độ nhớt tăng khi polyme hòa tan trong nước hòa tan trong thành phần cao su khi thành phần cao su được trộn với các sợi nano xenluloza. Kết quả là, áp lực cắt cao hơn được áp dụng trong quá trình khuấy, nhờ đó các sợi nano xenluloza có thể được phân tán một cách đồng nhất trong thành phần cao su.

Bất kỳ phương pháp đã biết nào cũng có thể được sử dụng để tách nước hoặc làm khô dịch phân tán hoặc hỗn hợp, ví dụ, bao gồm làm khô kiểu phun, vắt ép, làm khô bằng không khí, làm khô bằng khí nóng, và làm khô trong chân không. Ví dụ về các máy sấy được sử dụng cụ thể trong các quy trình theo sáng chế bao gồm máy sấy máy sấy kiểu ống liên tục, máy sấy kiểu băng, máy sấy kiểu đứng, máy sấy turbo kiểu đứng, máy sấy kiểu đĩa nhiều giai đoạn, máy sấy thông khí, máy sấy kiểu quay, máy sấy vận chuyển khí, máy sấy phun, máy sấy nguyên tử hóa, máy sấy kiểu xylanh, máy sấy kiểu trống, máy sấy băng chuyển vít xoắn, máy sấy kiểu quay với ống đốt, máy sấy băng chuyển dao động, máy sấy khay dạng mẻ, máy sấy thông khí, máy sấy khay chân không, và máy sấy rung và thiết bị tương tự, và chúng có thể được sử dụng một mình kết hợp hai hoặc nhiều máy sấy như vậy. Trong số các máy sấy này, máy sấy kiểu trống tốt hơn là được sử dụng vì hiệu suất năng lượng, đó là, chúng có thể cấp năng lượng nhiệt một cách trực tiếp và đồng đều cho vật thể sấy. Máy sấy kiểu trống cũng được ưu tiên vì vật thể khô có thể được thu một cách trực tiếp mà không được gia nhiệt nhiều hơn mức cần thiết.

<Thành phần cao su>

Thuật ngữ “thành phần cao su” đề cập đến vật liệu thô của cao su, được liên kết chéo để tạo thành cao su. Tồn tại các thành phần cao su cho cao su tự nhiên và các thành phần cao su cho cao su tổng hợp, và có thể sử dụng một trong hai hoặc kết hợp cả hai theo sáng chế. Để đơn giản, các thành phần cao su cho cao su tự nhiên loại tương tự được đề cập là “polyme cao su tự nhiên” hoặc dạng tương tự.

Các polyme cao su tự nhiên (Natural rubber - NR) bao gồm các polyme cao su tự nhiên theo nghĩa hẹp mà chưa bị cải biến về mặt hóa học; các polyme cao su tự nhiên được cải biến về mặt hóa học như polyme cao su tự nhiên được clo hóa, polyme cao su tự nhiên được clorosulfonat hóa, và polyme cao su tự nhiên được epoxit hóa; polyme cao su tự nhiên được hydro hóa; và polyme cao su tự nhiên được khử protein. Các polyme cao su tổng hợp bao gồm, ví dụ, polyme cao su dien như polyme cao su butadien (butadien rubber -BR), polyme cao su copolyme styren-butadien (styrene-butadiene copolymer rubber -SBR), polyme cao su isopren (isoprene rubber -IR), polyme cao su acrylonitril-butadien (acrylonitrile-butadiene rubber -NBR), polyme cao su cloropren (chloroprene rubber -CR), polyme cao su copolyme styren-isopren, polyme cao su copolyme styren-isopren-butadien, và polyme cao su copolyme isopren-butadien; và polyme cao su không phải dien như polyme cao su butyl (IIR), polyme cao su etylen-propylen (EPM, EPDM), polyme cao su acrylic (ACM), polyme cao su epichlorohydrin (CO, ECO), polyme cao su flo hóa (FKM), polyme cao su silicon (Q), polyme cao su uretan (U), và polyme polyetylen được clorosulfonat hóa (CSM). Các polyme cao su này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng kết hợp. Trong số chúng, cao su dien là được ưu tiên. These có thể được sử dụng một mình hoặc dưới dạng kết hợp của hai hoặc nhiều trong số chúng.

Theo sáng chế, các thành phần cao su được mô tả trên đây tốt hơn là được sử dụng làm dịch phân tán chứa nước của các thành phần cao su (nhựa). Trong sự liên hệ này, “dịch phân tán chứa nước chứa thành phần cao su (nhựa)” đề cập đến hệ các hạt cỡ micro của thành phần cao su phân tán một cách ổn định trong chất lỏng chứa nước (nhũ tương) trong đó thành phần cao su thường có hàm lượng chất rắn trong khoảng 30 đến 70 %. Ngoài ra, dịch phân tán chứa nước của thành phần cao su tốt hơn là có độ pH từ 7 đến 12.

Khi thành phần cao su được trộn với chất rắn khô chứa các sợi nano xenluloza và polyme hòa tan trong nước, tỷ lệ khối lượng của các sợi nano xenluloza tốt hơn là 1 đến 50 % theo khối lượng dựa trên lượng chất rắn khô của thành phần cao su. Nếu tỷ lệ này nhỏ hơn 1 % theo khối lượng, chế phẩm cao su được tạo liên kết chéo thu được sẽ không được cải thiện độ bền kéo đủ. Tuy nhiên, nếu tỷ lệ này vượt quá 50 % theo khối

lượng, khả năng chế biến của chế phẩm cao su giảm đi.

Tổng hàm lượng chất rắn của hỗn hợp thu được bởi quy trình này tốt hơn là ít nhất là 20 % theo khối lượng hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là 30 % theo khối lượng hoặc nhiều hơn, vẫn tốt hơn nữa là 40 % theo khối lượng hoặc nhiều hơn. Mặt khác, tổng hàm lượng chất rắn tốt hơn là đôi ta là 100 % theo khối lượng hoặc ít hơn, tốt hơn nữa là 90 % theo khối lượng hoặc ít hơn, vẫn tốt hơn nữa là 80 % theo khối lượng hoặc ít hơn. Trong các quy trình sản xuất theo sáng chế, chất rắn khô thu được bằng cách loại bỏ môi trường phân tán khỏi dịch phân tán chứa các sợi nano xenluloza được trộn với thành phần cao su, từ đó hỗn hợp có hàm lượng chất rắn cao được tạo thành, mặc dù phương pháp như vậy chưa bao giờ được đề xuất. Do đó, các quy trình sản xuất theo sáng chế đạt được hiệu quả và hiệu suất làm việc cao. Ngoài ra, các sợi nano xenluloza được phân tán ở hàm lượng rắn cao và do đó chịu được lực cắt đủ để cải thiện sự phân tán lại, từ đó chế phẩm cao su có độ bền cơ học cao có thể được sản xuất với hiệu quả và hiệu suất làm việc cao.

<Chế phẩm cao su>

Chế phẩm cao su theo sáng chế có thể được sản xuất bằng cách loại bỏ nước hoặc thành phần tương tự được dẫn xuất từ nhựa hoặc chất rắn khô được mô tả trên đây từ hỗn hợp của thành phần cao su và chất rắn khô. Khi chất rắn khô chứa môi trường phân tán khác với nước, nước và môi trường phân tán được loại bỏ từ hỗn hợp của thành phần cao su và chất rắn khô. Nước hoặc môi trường phân tán trong bản mô tả này cũng được đề cập theo cách khác là “môi trường lỏng”. Môi trường lỏng có thể được loại bỏ bằng bất kỳ phương pháp nào bao gồm, nhưng không giới hạn một cách cụ thể ở, việc làm khô một cách trực tiếp hỗn hợp trong lò hoặc tách nước hoặc làm khô nó sau khi hóa rắn. Sau đó, độ pH có thể được điều chỉnh từ 2 đến 6.

Theo sáng chế, chế phẩm cao su được mô tả trên đây có thể được trộn với các cao su hoặc chất phụ gia cần thiết khác bằng phương pháp đã biết sử dụng máy nhào trộn cao su, ví dụ, và tạo liên kết chéo (hoặc “lưu hóa” nếu lưu huỳnh được sử dụng) bằng phương pháp đã biết. Theo sáng chế, chế phẩm cao su bao gồm chế phẩm trước khi tạo liên kết chéo và chế phẩm sau khi tạo liên kết chéo, và chế phẩm trước khi tạo liên kết chéo được đề cập đến theo cách khác là “chế phẩm cao su chưa được tạo liên

kết chéo”, và chế phẩm sau khi được tạo liên kết chéo được đề cập đến theo cách khác là ”chế phẩm cao su được tạo liên kết chéo”.

Ngoài các thành phần được mô tả trên đây, chế phẩm cao su theo sáng chế có thể chứa các chất phụ gia thường được sử dụng trong ngành công nghiệp cao su như, ví dụ, các tác nhân gia cường, tác nhân liên kết xilan, tác nhân lưu hóa, axit stearic, các nhân cải thiện sự lưu hóa, chất hỗ trợ cải thiện sự lưu hóa, dầu, nhựa lưu hóa, sáp, chất chống lão hóa và hợp chất tương tự.

Bất kỳ tác nhân gia cường nào được sử dụng cho các loại lốp cũng có thể được sử dụng một cách thuận tiện, nhưng cụ thể là, ít nhất là muội than và silic đioxit tốt hơn là được sử dụng.

Chế phẩm cao su được lưu hóa theo sáng chế có thể được sử dụng cho bất kỳ mục đích nào mà không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng chúng thích hợp cho lốp vì các đặc tính của chúng. Ví dụ, chúng có thể được sử dụng cho lốp hơi cho ô tô, xe tải, xe bus, các loại xe hạng nặng và phương tiện tương tự.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây minh họa thêm sáng chế, tuy nhiên, không giới hạn sáng chế.
<Điều chế các sợi nano xenluloza được oxy hóa>

Thêm 500 g (trên cơ sở khối lượng khô) của bột giấy kraft bằng gỗ mềm đã tẩy vượt trội (độ sáng 85 %) vào 500 ml dung dịch 780 mg TEMPO (của Sigma Aldrich) và 75,5 g natri bromua hòa tan trong nước, và hỗn hợp được khuấy đến khi bột giấy được phân tán một cách đồng nhất. Dung dịch nước natri hypoclorit được thêm vào hệ phản ứng ở 6,0 mmol/g để bắt đầu phản ứng oxy hóa. Vì pH trong hệ phản ứng giảm trong quá trình phản ứng, dung dịch nước natri hydroxit 3M được thêm vào để điều chỉnh hệ phản ứng ở pH 10. Phản ứng được kết thúc khi natri hypochlorit đã được tiêu thụ hết và không quan sát thấy sự thay đổi về độ pH trong hệ phản ứng. Sau phản ứng, hỗn hợp được lọc thông qua bộ lọc thủy tinh để phân tách bột giấy, và bột giấy được rửa kỹ bằng nước để tạo thành bột giấy được oxy hóa (xenluloza được carboxylat hóa). Hiệu suất bột giấy là 90 %, thời gian cần thiết cho phản ứng oxy hóa là 90 phút, và hàm lượng nhóm carboxyl là 1,6 mmol/g. Bột giấy được oxy hóa thu được trong quy trình được mô tả trên đây được điều chỉnh thành 1,0 % (khối lượng/thể tích) với nước, và được xử lý

trong thiết bị đồng nhất áp suất cực cao (20 °C, 150 Mpa) cho ba chu trình để tạo thành dịch phân tán của các sợi nano xenluloza. Sợi thu được có đường kính sợi trung bình là 4 nm và tỉ lệ diện mạo là 150.

<Điều chế các sợi nano xenluloza được carboxymetyl hóa>

Trong thiết bị khuấy có khả năng trộn bột giấy, 200 g bột giấy (NBKP (bột giấy kraft bằng gỗ mềm đã tẩy) của Nippon Paper Industries Co., Ltd.) trên cơ sở khối lượng khô và 111 g natri hydroxit trên cơ sở khối lượng khô được thêm vào và nước được thêm vào với lượng sao cho hàm lượng chất rắn của bột giấy là 20 % (khối lượng/thể tích). Sau đó, hỗn hợp được khuấy ở 30 °C trong 30 phút, và sau đó 216 g (trên cơ sở vật liệu hoạt tính) natri monocloroaxetat được thêm vào. Hỗn hợp được khuấy trong 30 phút, và sau đó được đun nóng đến 70 °C và khuấy trong 1 giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được loại bỏ và trung hòa và được rửa để tạo thành bột giấy được carboxymetyl hóa có mức độ thể carboxymetyl là 0,25 trên đơn vị glucoza. Sau đó, bột giấy carboxymetyl hóa được điều chỉnh đến hàm lượng chất rắn là 1 % (khối lượng/thể tích) với nước, và được phân rã trong 5 chu trình trong thiết bị đồng nhất áp suất cao ở 20 °C, 150 MPa để tạo thành sợi xenluloza được carboxymetyl hóa. Sợi thu được có đường kính sợi trung bình là 50 nm và tỉ lệ diện mạo là 120.

<Điều chế các sợi nano xenluloza được cation hóa>

Trong thiết bị tạo bột giấy có khả năng khuấy bột giấy, 200 g bột giấy (NBKP của Nippon Paper Industries Co., Ltd.) trên cơ sở khối lượng khô và 24 g natri hydroxit trên cơ sở khối lượng khô được thêm vào và nước được thêm vào với lượng sao cho hàm lượng chất rắn trong bột giấy là 15 %. Sau đó, hỗn hợp được khuấy ở 30 °C trong 30 phút, và sau đó được đun nóng đến 70 °C, và 200 g (trên cơ sở vật liệu hoạt tính) 3-cloro-2-hydroxypropyltrimetylamonium clorua được thêm vào làm tác nhân cation hóa. Sau khi hỗn hợp được cho phản ứng trong 1 giờ, hỗn hợp phản ứng được loại bỏ và được trung hòa và được rửa để tạo thành xenluloza được cải biến về mặt cation với mức độ thể cation là 0,05 trên một đơn vị glucoza. Sau đó, bột giấy được cải biến về mặt cation được điều chỉnh đến hàm lượng chất rắn là 1 % (khối lượng/thể tích), và được xử lý trong 2 chu trình trong thiết bị đồng nhất áp suất cao ở 20 °C, 140 MPa. Sợi thu được có đường kính sợi trung bình là 50 nm và tỉ lệ diện mạo là 120.

<Ví dụ 1>

Thêm carboxymetyl xenluloza (tên nhãn hàng F350HC-4) với lượng 30 % theo khối lượng so với các sợi nano xenluloza vào 0,7 % theo khối lượng dịch phân tán chứa nước của các sợi nano xenluloza được oxy hóa mô tả trên đây, và hỗn hợp được khuấy bằng cách sử dụng thiết bị T.K. HOMO MIXER (12,000 vòng/phút) trong 60 phút. Dịch phân tán chứa nước này được điều chỉnh đến độ pH 9 bằng cách thêm 0,5 % theo khối lượng dung dịch nước natri hydroxit, và sau đó làm khô bằng máy sấy kiểu trống D0405 (của KATSURAGI INDUSTRY CO., LTD.) ở áp suất hơi là 0,5 MPa.G và tốc độ quay của trống là 2 vòng/phút để tạo thành hỗn hợp chất rắn khô của các sợi nano xenluloza và carboxymetyl xenluloza có hàm lượng ẩm là 5 % theo khối lượng. Hỗn hợp chất rắn khô được thêm với lượng 5 % theo khối lượng trên cơ sở khối lượng khô vào 100 g nhựa cao su (dưới tên nhãn hàng là HA latex của Regitex Co., Ltd. có hàm lượng chất rắn là 65 % theo khối lượng) trên cơ sở khối lượng chất rắn khô, và được khuấy bằng cách sử dụng thiết bị T.K. HOMO MIXER (8000 vòng/phút) trong 60 phút để tạo thành hỗn hợp. Hỗn hợp có hàm lượng chất rắn tổng rất cao là 68,25 % theo khối lượng. Hỗn hợp được làm khô trong lò đốt ở 70 °C trong 10 giờ để tạo thành mẻ chính.

Thêm 6 % theo khối lượng kẽm oxit và 0,5 % theo khối lượng axit stearic dựa trên thành phần cao su trong mẻ chính vào mẻ chính thu được bằng quy trình nêu trên, và hỗn hợp được nhào trộn trong máy nghiền trục mở (của KANSAI ROLL Co., Ltd.) ở 30 °C trong 10 phút để tạo thành hỗn hợp nhào trộn. Thêm vào hỗn hợp nhào trộn này 3,5 % theo khối lượng lưu huỳnh và 0,7 % theo khối lượng tác nhân cải thiện sự lưu hóa (BBS, N-t-butyl-2-benzothiazolesulfenamid) dựa trên thành phần cao su trong hỗn hợp nhào trộn, và hỗn hợp được nhào trộn trong máy nghiền trục mở (của KANSAI ROLL Co., Ltd.) ở 30 °C trong 10 phút để tạo thành tấm chế phẩm cao su chưa được lưu hóa. Tấm chế phẩm cao su chưa được lưu hóa thu được được đưa vào khuôn và được lưu hóa ở áp suất là 150 °C trong 10 phút để tạo thành tấm cao su được lưu hóa có độ dày 2 mm. Tấm cao su lưu hóa thu được được cắt thành các mẫu thử với hình dạng xác định và được thử nghiệm về ứng suất ở mức kéo căng 100 % và 300 %, và độ bền phá hủy được đo là độ bền kéo theo JIS K6251 "Rubber, vulcanized hoặc thermoplastics - Determination of tensile stress-strain properties". Giá trị cao hơn chỉ ra rằng chế phẩm

cao su lưu hóa được gia cường một cách hiệu quả hơn và có độ bền cơ học cao.

Trong ví dụ này, hỗn hợp có hàm lượng chất rắn tổng rất cao là 68,25 % theo khối lượng được sử dụng để tạo thành chế phẩm cao su lưu hóa, trong đó các sợi nano xenluloza được phân tán trong mạng cao su và có các đặc tính cơ khí cao như được thể hiện trong bảng 1.

<Ví dụ 2>

Quy trình như được mô tả trong ví dụ 1 được thực hiện ngoại trừ việc các sợi nano xenluloza được thay thế bằng các sợi nano xenluloza được carboxymetyl hóa được điều chế bằng phương pháp mô tả trên đây.

<Ví dụ 3>

Quy trình như được mô tả trong ví dụ 1 được thực hiện ngoại trừ việc các sợi nano xenluloza được thay thế bằng các sợi nano xenluloza được cation hóa được điều chế bằng phương pháp mô tả trên đây.

<Ví dụ 4>

Quy trình như được mô tả trong ví dụ 1 được thực hiện ngoại trừ việc dịch phân tán chứa nước của các sợi nano xenluloza được làm khô một mình mà không thêm carboxymetyl xenluloza.

<Ví dụ so sánh 1>

Quy trình như được mô tả trong ví dụ 1 được thực hiện ngoại trừ việc hỗn hợp chất rắn khô của các sợi nano xenluloza và carboxymetyl xenluloza không được sử dụng để tạo thành mẻ chính trong ví dụ 1.

<Ví dụ so sánh 2>

Quy trình như được mô tả trong ví dụ 1 được thực hiện ngoại trừ việc chất rắn khô của các sợi nano xenluloza được thay thế bằng dịch phân tán chứa nước của các sợi nano xenluloza chưa được làm khô (có hàm lượng chất rắn là 1,0 % theo khối lượng) để tạo thành mẻ chính trong ví dụ 1. Lượng các sợi nano xenluloza so với thành phần cao su là giống như trong ví dụ 1.

<Ví dụ so sánh 3>

Quy trình như được mô tả trong ví dụ 2 được thực hiện ngoại trừ việc chất rắn khô của các sợi nano xenluloza được thay thế bằng dịch phân tán chứa nước của các sợi

nano xenluloza chưa được làm khô (có hàm lượng chất rắn là 1,0 % theo khối lượng) để tạo thành mẻ chính trong ví dụ 2. Lượng các sợi nano xenluloza so với thành phần cao su là giống như trong ví dụ 2.

<Ví dụ so sánh 4>

Quy trình như được mô tả trong ví dụ 3 được thực hiện ngoại trừ việc chất rắn khô của các sợi nano xenluloza được thay thế bằng dịch phân tán chứa nước của các sợi nano xenluloza chưa được làm khô (có hàm lượng chất rắn là 1,0 % theo khối lượng) để tạo thành mẻ chính trong ví dụ 3. Lượng các sợi nano xenluloza so với thành phần cao su là giống như trong ví dụ 3.

[Bảng 1]

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ so sánh 4
Chất rắn khô của các sợi nano xenluloza	Có	Có	Có	Có	-	-	-	-
Các sợi nano xenluloza chưa được làm khô (dịch phân tán chứa nước)	-	-	-	-	-	Có	Có	Có
Phương pháp cải biến sợi nano xenluloza	Sự oxy hóa	Carboxy-metyl hóa	Cation hóa	Sự oxy hóa	-	Sự oxy hóa	Carboxy-Metyl hóa	Cation hóa
Hỗn hợp của polyme hòa tan trong nước và các sợi nano xenluloza	Có	Có	Có	-	-	-	-	-
Ứng suất ở mức kéo căng 100% (MPa)	1,8	2,2	2,8	1,6	1,1	1,4	1,8	2,2
Ứng suất ở mức kéo căng 300% (MPa)	5,9	6,4	7,6	4,9	2,6	3,9	4,6	5,0
Ứng suất đứt gãy (MPa)	28,5	27,8	29,3	27,7	22,0	24,5	24,8	23,3

Các kết quả đã thể hiện trên đây chỉ ra rằng chế phẩm cao su lưu hóa theo ví dụ 1 đến 3 trong đó hỗn hợp chất rắn khô của các sợi nano xenluloza và polyme hòa tan trong nước được sử dụng và ví dụ 4 trong đó chất rắn khô của các sợi nano xenluloza được sử dụng đã được gia cường tốt và tuyệt vời về độ bền cơ học so với ví dụ so sánh 1 trong đó các sợi nano xenluloza không được sử dụng và các ví dụ so sánh 2 đến 4 trong đó dịch phân tán chứa nước của các sợi nano xenluloza chưa được làm khô được sử dụng, như đã chứng minh bởi ứng suất cao một cách rõ ràng ở mức kéo căng 100 % và 300 % và độ bền phá hủy. Điều này được cho là kết quả của hàm lượng chất rắn trong hỗn hợp của thành phần cao su và các sợi nano xenluloza cao, tạo ra ứng suất cắt đủ trong quá trình khuấy để tăng khả năng phân tán của các sợi nano xenluloza. Điều này cũng thể hiện rằng sáng chế đạt được hiệu suất và khả năng gia công cao vì chế phẩm cao su lưu hóa có thể thu được từ hỗn hợp có hàm lượng chất rắn cao.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su chứa các sợi nano xenluloza, bao gồm bước trộn chất rắn khô chứa các sợi nano xenluloza với dịch phân tán chứa nước chứa thành phần cao su để tạo ra hỗn hợp có tổng hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 20 % đến 90 % khối lượng.
2. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm 1, trong đó quy trình còn bao gồm bước tạo ra chất rắn khô bằng cách loại bỏ môi trường phân tán khỏi dịch phân tán của các sợi nano xenluloza.
3. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm 1, trong đó chất rắn khô chứa các sợi nano xenluloza chứa 5 đến 50 % theo khối lượng polyme hòa tan trong nước dựa trên lượng chất rắn khô của các sợi nano xenluloza.
4. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm 1 hoặc 3, trong đó chất rắn khô chứa các sợi nano xenluloza thu được bằng cách loại bỏ môi trường phân tán khỏi dịch phân tán chứa các sợi nano xenluloza và polyme hòa tan trong nước sử dụng máy sấy kiểu trống.
5. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 3 hoặc 4, trong đó chất rắn khô chứa các sợi nano xenluloza thu được bằng cách điều chỉnh độ pH của dịch phân tán chứa các sợi nano xenluloza và polyme hòa tan trong nước ở 9 đến 11 và sau đó loại bỏ môi trường phân tán.
6. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm 2, trong đó dịch phân tán của các sợi nano xenluloza chứa 5 đến 50 % theo khối lượng polyme hòa tan trong nước dựa trên lượng chất rắn khô của các sợi nano xenluloza.
7. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm 2 hoặc 6, trong đó dịch phân tán của các sợi nano xenluloza chứa polyme hòa tan trong nước, và bước sản xuất bao gồm loại bỏ môi trường phân tán khỏi dịch phân tán chứa các sợi nano xenluloza và polyme hòa tan trong nước sử dụng máy sấy kiểu trống.
8. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm 2, 6

hoặc 7, trong đó dịch phân tán của các sợi nano xenluloza chứa polyme hòa tan trong nước và bước sản xuất bao gồm điều chỉnh độ pH của dịch phân tán chứa các sợi nano xenluloza và polyme hòa tan trong nước ở 9 đến 11 và sau đó loại bỏ môi trường phân tán.

9. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm 1 hoặc 2, trong đó các sợi nano xenluloza có hàm lượng nhóm carboxyl là 0,6 đến 2,0 mmol/g dựa trên khối lượng khô của các sợi nano xenluloza.

10. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm 1 hoặc 2, trong đó các sợi nano xenluloza có mức thế carboxymetyl là 0,01 đến 0,50 trên đơn vị glucoza của các sợi nano xenluloza.

11. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm 1 hoặc 2, trong đó các sợi nano xenluloza có mức thế cation là 0,01 đến 0,40 trên đơn vị glucoza của các sợi nano xenluloza.

12. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 3 đến 8, trong đó các sợi nano xenluloza có hàm lượng nhóm carboxyl là 0,6 đến 2,0 mmol/g dựa trên khối lượng khô của các sợi nano xenluloza.

13. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 3 đến 8, trong đó các sợi nano xenluloza có mức thế carboxymetyl là 0,01 đến 0,50 trên đơn vị glucoza của các sợi nano xenluloza.

14. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 3 đến 8, trong đó các sợi nano xenluloza có mức thế cation là 0,01 đến 0,40 trên đơn vị glucoza của các sợi nano xenluloza.

15. Quy trình sản xuất chế phẩm cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 3 đến 8 và 12 đến 14, trong đó polyme hòa tan trong nước là carboxymetyl xenluloza hoặc muối của nó.