



(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)



1-0037074

(51)⁷ C08J 3/22; C08B 15/02; C08L 21/00; (13) B
C08L 1/02; C08B 11/12

(21) 1-2019-05933

(22) 25/04/2018

(86) PCT/JP2018/016875 25/04/2018

(87) WO/2018/199191 01/11/2018

(30) 2017-088344 27/04/2017 JP

(45) 25/09/2023 426

(43) 25/02/2020 383A

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

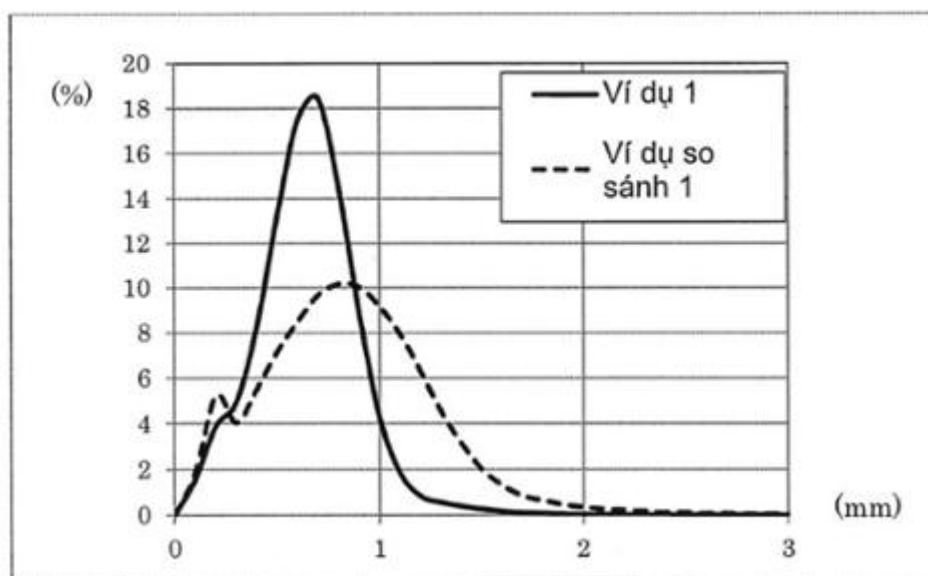
4-1, Oji 1-chome, Kita-ku, Tokyo 114-0002, Japan

(72) MORITA, Masahiro (JP); ITO, Kotaro (JP); YASUKAWA, Yusuke (JP).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Thảo Thọ Quyền (INVENCO.,LTD)

(54) CHẤT PHỤ GIA CHO CHẾ PHẨM CAO SU, CHẾ PHẨM CAO SU VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHÚNG

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm cao su chứa các sợi nano xenluloza và có độ bền vượt trội như độ bền chống phá hủy, và đề cập đến phương pháp sản xuất chất phụ gia (masterbatch) cho chế phẩm cao su, phương pháp này bao gồm: bước (1) chuẩn bị bột B sử dụng vật liệu gỗ là vật liệu thô, trong đó vật liệu gỗ này có thể thu bột A có sự phân bố chiều dài sợi trong đó tỷ lệ giữa thành phần có chiều dài sợi là 1,00 mm hoặc dài hơn được đo theo ISO 16065-2 là 20% hoặc ít hơn ở thời điểm nghiền nhào vật liệu gỗ dưới các điều kiện sản xuất bột giấy gói hàng có lượng kiềm hoạt tính bổ sung 15%, độ sulfua hóa 25%, tỷ lệ chất lỏng với vật liệu gỗ là 2,5 L/kg, và thông số H 830; bước (2) thu sợi nano xenluloza có chiều dài sợi trung bình là 500 nm hoặc ngắn hơn và đường kính sợi trung bình là 100 nm hoặc nhỏ hơn bằng cách khử sợi bột giấy B; và bước (3) trộn sợi nano xenluloza và thành phần cao su.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất phụ gia cho chế phẩm cao su, chế phẩm cao su, và phương pháp sản xuất chúng, và cụ thể là đề cập đến chất phụ gia cho chế phẩm cao su bao gồm các sợi nano xenluloza được cải biến hóa học, việc sử dụng chế phẩm cao su, và phương pháp sản xuất chúng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, đã có đề xuất kỹ thuật để cải thiện về độ bền như sức căng cho chế phẩm cao su bằng cách bổ sung vào chế phẩm cao su các nguyên liệu được tạo ra bằng cách kéo sợi mảnh các sợi xơ thực vật đến mức độ nano, mà được gọi là các sợi nano xenluloza.

Ví dụ, trong tài liệu sáng chế 1, phương pháp sản xuất chế phẩm cao su mà có độ bền và sức căng vượt trội đã được mô tả. Phương pháp này bao gồm trộn nhựa mủ cao su và dịch huyền phù sợi xenluloza chứa nước có các nhóm cacboxy, sau đó loại bỏ ít nhất một phần nước để thu được vật liệu composit sợi xenluloza/cao su, và trộn vật liệu composit này và cao su.

Các tài liệu viện dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP-A-2013-018918

Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế

Tuy nhiên, mặc dù độ bền và sức căng của chế phẩm cao su thu được bằng phương pháp trong tài liệu sáng chế 1 là tốt ở mức độ nhất định, các đặc điểm này là không đầy đủ như mong đợi. Vì nguyên nhân rằng độ bền và sức căng của chế phẩm cao su này là không đủ như mong đợi, được cho là do các

sợi xenluloza không được phân tán đồng nhất vào trong chế phẩm cao su vì các lý do sau.

Khi nhựa mủ cao su và dịch huyền phù sợi xenluloza chứa nước được trộn để thu được chế phẩm cao su, các nhóm cacboxy trong các sợi xenluloza tạo thành các muối như các muối natri, và do đó các sợi xenluloza này trở nên ở trạng thái ưa nước cao. Do đó, khi loại bỏ nước khỏi dịch huyền phù này, các sợi xenluloza ưa nước này sẽ kết tụ mạnh với nhau, và do đó được cho rằng đây là lý do làm cho độ phân tán của nó có thể bị giảm bớt. Nói cách khác, được cho rằng, các sợi xenluloza này có thể có các đặc điểm gia cố cố hữu khi các sợi xenluloza này được phân tán đồng nhất trong hệ thống này, nhưng các sợi xenluloza này không thể giữ được các đặc điểm gia cố cố hữu này khi bị kết tụ.

Do đó, mục tiêu của sáng chế là cung cấp chất phụ gia cho chế phẩm cao su bao gồm các sợi nano xenluloza và có khả năng sản xuất chế phẩm cao su có độ bền vượt trội như độ bền chống phá hủy, việc sử dụng chế phẩm cao su, và phương pháp sản xuất chúng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Phương pháp giải quyết vấn đề

Các mục tiêu trên có thể được giải quyết bởi sáng chế theo từ [1] đến [8] sau đây.

[1] Phương pháp sản xuất chất phụ gia (masterbatch) cho chế phẩm cao su bao gồm: bước (1) chuẩn bị bột gỗ B sử dụng vật liệu gỗ làm nguyên liệu, trong đó vật liệu gỗ này có thể dùng để tạo bột gỗ A có sự phân bố chiều dài sợi trong đó tỷ lệ thành phần có chiều dài sợi là 1,00 mm hoặc lớn hơn được đo theo tiêu chuẩn ISO 16065-2 là 20% hoặc nhỏ hơn ở thời điểm nghiền vật liệu gỗ dưới các điều kiện sản xuất bột giấy gói hàng (kraft) bao gồm lượng kiềm hoạt tính bổ sung là 15%, độ sulfua hóa là 25%, tỷ lệ dịch lỏng với vật liệu gỗ là 2,5 L/kg, và thông số H 830; bước (2) thu sợi nano xenluloza có chiều dài sợi

trung bình số học là 500 nm hoặc nhỏ hơn và đường kính sợi trung bình số học là 100 nm hoặc nhỏ hơn bằng cách tách sợi bột gỗ B; và bước (3) trộn sợi nano xenluloza và thành phần cao su.

[2] Phương pháp sản xuất theo [1], trong đó vật liệu gỗ là vật liệu gỗ có khả năng thu được bột giấy A trong đó tỷ lệ thành phần có chiều dài sợi là 0,20mm hoặc ngắn hơn là 20% hoặc nhỏ hơn theo phân bố chiều dài sợi ở thời điểm nghiền nhão vật liệu gỗ dưới các điều kiện sản xuất bột giấy gói hàng (kraft).

[3] Phương pháp sản xuất theo [1] hoặc [2], phương pháp này còn bao gồm: bước làm biến tính anion bột gỗ B sau bước (1) và trước bước (2).

[4] Phương pháp sản xuất theo điểm [3], trong đó sợi nano xenluloza này là sợi nano xenluloza đã được oxy hóa, và hàm lượng nhóm cacboxy và nhóm tương tự là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0mmol/g tính theo khối lượng sợi nano xenluloza khô hoàn toàn.

[5] Phương pháp sản xuất theo [3], trong đó sợi nano xenluloza này là sợi nano xenluloza đã được cacboxymetyl hóa, và mức độ thay thế bằng nhóm cacboxymetyl cho mỗi đơn vị glucoza của sợi nano xenluloza là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,50.

[6] Chất phụ gia cho chế phẩm cao su được sản xuất bằng phương pháp sản xuất theo bất kỳ trong số từ [1] đến [5].

[7] Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su bao gồm: bước sản xuất chất phụ gia (masterbatch) cho chế phẩm cao su bằng phương pháp theo bất kỳ trong số từ [1] đến [5]; và bước tạo ra chế phẩm cao su bằng cách trộn chất phụ gia cho chế phẩm cao su thu được với thành phần cao su.

[8] Chế phẩm cao su được sản xuất bằng phương pháp sản xuất theo [7].

Hiệu quả của sáng chế

Sáng chế cũng đề xuất chất phụ gia (masterbatch) cho chế phẩm cao su bao gồm các sợi nano xenluloza và có khả năng sản xuất chế phẩm cao su có độ bền vượt trội như độ bền chống phá hủy, việc sử dụng chế phẩm cao su, và phương pháp sản xuất chúng.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

FIG. 1 là đồ thị minh họa sự phân bố chiều dài sợi của bột gỗ B được sử dụng trong ví dụ 1 và ví dụ so sánh 1.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết. Trong sáng chế này, "-" bao gồm các giá trị ở hai đầu tận cùng. Nói cách khác, "X-Y" bao gồm cả X và Y.

<<Phương pháp sản xuất các sợi nano xenluloza>>

Trong sáng chế này, các sợi nano xenluloza đề cập đến các sợi có chiều dài sợi trung bình số học là 500 nm hoặc nhỏ hơn và đường kính sợi trung bình số học là 100 nm hoặc nhỏ hơn. Đường kính sợi này tốt hơn là 20nm hoặc nhỏ hơn, và ưu tiên nữa là 2 đến 10nm. Chiều dài sợi này tốt hơn là 490 nm hoặc ngắn hơn, và tốt hơn nữa là 250 đến 480 nm. Thêm nữa, chiều dài sợi trung bình số học và đường kính sợi trung bình số học của các sợi nano xenluloza có thể được đo bằng cách quan sát các sợi nano xenluloza này bằng kính hiển vi như kính hiển vi điện tử hoặc kính hiển vi nguyên tử. Phương pháp sản xuất các sợi nano xenluloza được sử dụng cho sáng chế bao gồm bước (1) chuẩn bị bột gỗ B được làm từ vật liệu gỗ đặc biệt và bước (2) tách sợi bột gỗ B.

<Bước (1)>

Trong bước này, bột gỗ B được làm từ vật liệu gỗ đặc biệt được điều chế. Cụ thể là, vật liệu gỗ này là vật liệu gỗ có khả năng thu được bột gỗ A có sự phân bố chiều dài sợi trong đó tỷ lệ thành phần có chiều dài sợi là 1,00 mm hoặc lớn hơn được đo theo tiêu chuẩn ISO 16065-2 (2014) (sau đây được đề cập đến là "tỷ lệ sợi dài") là 20% hoặc nhỏ hơn khi vật liệu gỗ này được nghiền dưới

các điều kiện nghiền đặc biệt (sau đây được đề cập đến là "các điều kiện nghiền đặc biệt"). Sự phân bố chiều dài sợi của bột giấy có thể được đo sử dụng, ví dụ, "FiberLab", thiết bị phân tích bột giấy, được sản xuất bởi Metso Automation. Trong sự phân bố chiều dài sợi, tỷ lệ thành phần có chiều dài sợi là 0,20 mm hoặc ngắn hơn (sau đây được đề cập đến là "tỷ lệ sợi ngắn") tốt hơn là 20% hoặc nhỏ hơn. Chiều dài sợi trung bình số học của bột gỗ A tốt hơn là 0,65 mm hoặc ngắn hơn.

Thêm nữa, các giới hạn dưới của tỷ lệ sợi dài và tỷ lệ sợi ngắn của bột gỗ A thường là 3% hoặc nhiều hơn. Giới hạn dưới của chiều dài sợi trung bình số học của bột gỗ A thường là 0,3 mm hoặc dài hơn.

Các điều kiện nghiền đặc biệt đề cập đến các điều kiện sản xuất bột giấy gói hàng (kraft) trong đó các điều kiện này được thực hiện bằng vỏ bào vật liệu gỗ gồm lượng kiềm hoạt tính bổ sung 15%, độ sulfua hóa 25%, tỷ lệ dịch lỏng với vật liệu gỗ là 2,5 L/kg, và thông số H 830.

Kiểm hoạt tính đề cập đến thuật ngữ được định nghĩa trong JIS P0001 (1998), và chỉ định độ kiềm của dịch sản xuất giấy gói hàng và dịch nấu soda. Khối lượng kiềm hoạt tính được biểu diễn bằng $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$.

Độ sulfua hóa đề cập đến thuật ngữ được định nghĩa trong JIS P0001 (1998), và là khối lượng của sulfua trong dịch sản xuất giấy gói hàng. Độ sulfua hóa (%) được biểu diễn bằng $\text{Na}_2\text{S}/(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}) \times 100$.

Thông số H đề cập đến thuật ngữ được định nghĩa trong JIS P0001 (1998), và là mức độ xử lý thể hiện hiệu quả của nhiệt độ xử lý và thời gian xử lý trong phương pháp nghiền hóa học. Hiệu quả nghiền khi xử lý ở 100°C trong 1 giờ được xác định là thông số H là 1.

<Bước (1-1): Chuẩn bị vật liệu gỗ>

Loài cây gỗ không bị giới hạn miễn là vật liệu gỗ này có khả năng thu được sự phân bố chiều dài sợi được mô tả trên đây, nhưng tốt hơn là gỗ cứng.

Loài cây gỗ cứng không bị giới hạn cụ thể. Các ví dụ về cây gỗ cứng bao gồm *Eucalyptus* (cây bạch đàn), *Fagus* (cây sồi), *Quercus* (cây sồi, cây sồi Nhật Bản, cây tương tự), *Beluta* (cây bạch dương), và *Acacia* (cây keo). Trong số những cây gỗ cứng này, loài cây thuộc giống *Eucalyptus*, họ *Myrtaceae* là được ưu tiên. Vì các loài cây này thường có các đặc điểm sinh trưởng tốt và có số lượng loài lớn đáng kể, các loài cây này thích hợp cho diện tích trồng rừng có thể là khá dễ dàng tìm kiếm được. Các cây thuộc loài cây thuộc giống *Eucalyptus*, họ *Myrtaceae* ưu tiên là ít nhất một loài được chọn từ nhóm bao gồm *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus pellita*, và *Eucalyptus camaldulensis*. Nó có thể là cây lai của các loài này và dạng cây tương tự.

Vật liệu gỗ ưu tiên sử dụng vật liệu gỗ có độ tuổi cây trồng thấp, ưu tiên hơn sử dụng vật liệu gỗ có độ tuổi cây trồng là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 năm, và ưu tiên hơn nữa sử dụng vật liệu gỗ có độ tuổi cây trồng là nằm trong khoảng từ 2 đến 3 năm.

<Bước (1-2): Nghiền>

Các ví dụ về phương pháp để nghiền các vật liệu gỗ cứng bao gồm phương pháp nghiền bột giấy gói hàng (kraft), phương pháp nghiền soda, phương pháp nghiền sulfua, và phương pháp nghiền cơ học sử dụng sử dụng máy nghiền bột giấy và phương pháp tương tự. Ngoài bột giấy thu được bằng các phương pháp này, có thể được sử dụng bột giấy được sản xuất bằng cách tán thành bột bột giấy này bằng thiết bị làm đồng nhất áp suất cao, máy nghiền cắt, hoặc thiết bị tương tự, hoặc bột giấy được tinh chế bằng xử lý hóa học như thủy phân axit. Tuy nhiên, khi lignin vẫn còn dư thừa trong nguyên liệu bột giấy thô, có thể có trường hợp trong đó sự cải biến hóa học được thực hiện trong bước tiếp theo bị ức chế. Do đó, ưu tiên là được sử dụng bột giấy đã cải biến bằng phương pháp hóa học được sản xuất bằng phương pháp nghiền bột giấy gói hàng (kraft), phương pháp nghiền soda, phương pháp nghiền sulfua, hoặc

phương pháp tương tự.

Các điều kiện để sản xuất bột gỗ để thu được bột gỗ B được sản xuất ở bước (1) (cũng được đề cập đến là "các điều kiện để sản xuất bột gỗ ở bước (1)" không cần thiết là giống với "các điều kiện nghiền đặc biệt". Nói cách khác, các điều kiện để sản xuất bột gỗ ở bước (1) có thể là các điều kiện nhẹ hơn hoặc các điều kiện thô sơ hơn so với các điều kiện nghiền đặc biệt. Tuy nhiên, "tỷ lệ sợi dài" của bột gỗ B được sản xuất ở bước (1) ưu tiên là 20% hoặc nhỏ hơn. "Tỷ lệ sợi ngắn" của bột gỗ B ưu tiên là 20% hoặc nhỏ hơn. Chiều dài sợi trung bình số học của bột gỗ B ưu tiên là 0,65 mm hoặc ngắn hơn.

Thêm nữa, giới hạn dưới của tỷ lệ sợi dài và tỷ lệ sợi ngắn của bột gỗ B thường là 3% hoặc nhiều hơn. Giới hạn dưới của chiều dài sợi trung bình số học của bột gỗ B thường là 0,3 mm hoặc dài hơn.

Bột gỗ B có thể là giống hoặc có thể là khác với bột gỗ A miễn là bột gỗ B là bột gỗ trong đó các sợi cực kỳ ngắn có khối lượng nhỏ hơn và sự phân bố chiều dài sợi là tương đối hẹp. Độ nhớt của bột gỗ B ở 20°C và 60 vòng/phút ở nồng độ là 1% (trọng lượng/thể tích) ưu tiên là từ nằm trong khoảng 1 đến 12 mPa.s, và ưu tiên là nằm trong khoảng từ 3 đến 10 mPa.s.

<Bước (1-3): Xử lý tẩy trắng>

Để loại bỏ tiếp lignin, ưu tiên là thực hiện xử lý tẩy trắng bột gỗ B. Phương pháp xử lý tẩy trắng không được giới hạn cụ thể, nhưng có thể được thực hiện bằng cách kết hợp xử lý clo (C), tẩy trắng clo dioxit (D), chiết kiềm (E), tẩy trắng hypoclorit (H), xử lý ôxy (O), tẩy trắng hydro peroxit (P), giai đoạn xử lý kiềm hydro peroxit (Ep), giai đoạn xử lý kiềm hydro peroxit - ôxy (Eop), xử lý ozon (Z), và xử lý chelat (Q). Việc xử lý tẩy trắng có thể được thực hiện, ví dụ, bằng trình tự như C/D-E/O-H-D, Z-E/O-D, C/D-E-H-D, Z-E-D-P, Z/D-Ep-D, Z/D-Ep-D-P, D-Ep-D, D-Ep-D-P, D-Ep-P-D, ZEop-D-D, Z/D-Eop-D, và Z/D-Eop-D-E-D. Trong trình tự này, "/" nghĩa là các sự xử lý trước và

sau "/" được thực hiện liên tục không cần bước rửa. Ưu tiên là khối lượng lignin là nhỏ trong bột gỗ B, và ưu tiên là bột gỗ B thu được bằng cách sử dụng xử lý bột nghiền và xử lý tẩy trắng (bột giấy gói hàng (kraft) được nghiền trắng B và bột giấy sulfua được nghiền trắng B) có độ trắng (ISO 2470) là 80% hoặc nhiều hơn.

<Bước (1-4): Cải biến hóa học>

Để khử sợi hiệu quả trong bước tiếp theo, ưu tiên là bột gỗ B được xử lý cải biến hóa học như biến tính anion và biến tính cation.

<Bước (1-4-1) Biến tính anion>

i) Cacboxymetyl hóa

Bột gỗ B được sử dụng làm nguyên liệu khởi đầu, và môi trường hỗn hợp với trọng lượng gấp từ 3 đến 20 lần gồm rượu bậc thấp và nước thường được sử dụng làm dung môi. Các ví dụ cụ thể về rượu bậc thấp này bao gồm metanol, etanol, rượu N-propyl, rượu iso-propyl, rượu N-butyl, rượu iso-butyl, và butanol bậc ba. Rượu bậc thấp có thể được sử dụng riêng hoặc trong hỗn hợp với hai hoặc nhiều rượu. Trong trường hợp hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều rượu, tỷ lệ trộn của rượu bậc thấp là nằm trong khoảng từ 60 đến 95% trọng lượng trong môi trường hỗn hợp. Làm tác nhân ngâm kiềm, với khối lượng gấp từ 0,5 đến 20 lần kim loại kiềm hydroxit, cụ thể là natri hydroxit hoặc kali hydroxit, cho mỗi gốc glucoza của nguyên liệu khởi đầu dưới dạng mol được sử dụng. Nguyên liệu khởi đầu, dung môi, và tác nhân ngâm kiềm được trộn, và sự xử lý ngâm kiềm này được thực hiện dưới các điều kiện nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 0 đến 70°C và ưu tiên là nằm trong khoảng từ 10 đến 60°C và thời gian phản ứng là nằm trong khoảng từ 15 phút đến 8 giờ và ưu tiên là nằm trong khoảng từ 30 phút đến 7 giờ. Sau đó, bổ sung từ 0,05 đến 10,0 lần tác nhân cacboxymetyl hóa cho mỗi gốc glucoza dưới dạng mol, và thực hiện phản ứng este hóa dưới các điều kiện nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 30 đến 90°C và ưu tiên là nằm

trong khoảng từ 40 đến 80°C và thời gian phản ứng là nằm trong khoảng từ 30 phút đến 10 giờ và ưu tiên là nằm trong khoảng từ 1 đến 4 giờ.

Mức độ thay thế bằng nhóm cacboxymetyl cho mỗi đơn vị glucoza của xenluloza được biến tính anion ưu tiên là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,50. Xenluloza này đẩy nhau do tích điện bằng cách đưa các nhóm cacboxymetyl vào trong xenluloza này. Do đó, xenluloza đã được đưa vào các nhóm cacboxymetyl có thể dễ dàng được khử sợi kích cỡ nano. Khi mức độ thay thế bằng nhóm cacboxymetyl cho mỗi đơn vị glucoza là nhỏ hơn 0,01, có thể có trường hợp là không thể được khử sợi kích cỡ nano một cách thích hợp. Mặt khác, khi mức độ thay thế bằng nhóm cacboxymetyl cho mỗi đơn vị glucoza là nhiều hơn 0,50, có thể có trường hợp là không thể thu được dưới dạng các sợi nano do trương nở hoặc hòa tan.

ii) Sự oxy hóa

Xenluloza được oxy hóa trong đó được đưa các nhóm cacboxy vào trong xenluloza có thể thu được bằng cách oxy hóa bột gỗ B trong nước sử dụng tác nhân oxy hóa trong sự có mặt của hợp chất N-oxyl và hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm bromua, iotua, và hỗn hợp của nó.

Hợp chất N-oxyl đề cập đến hợp chất có khả năng tạo ra gốc nitroxy. Hợp chất N-oxyl được sử dụng trong sáng chế này không bị giới hạn miễn là thúc đẩy phản ứng oxy hóa đích.

Khối lượng hợp chất N-oxyl không bị giới hạn cụ thể miễn là nó là khối lượng xúc tác có khả năng oxy hóa thích hợp bột gỗ B với mức độ sao cho bột giấy oxy hóa thu được có thể được khử sợi kích cỡ nano. Ví dụ, nó nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10mmol, ưu tiên là nằm trong khoảng từ 0,02 đến 1mmol, và ưu tiên nữa là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5 mmol trên mỗi 1g bột giấy khô hoàn toàn.

Bromua được sử dụng khi oxy hóa bột gỗ B đề cập đến hợp chất chứa

brom, và các ví dụ về hợp chất này bao gồm các bromua kim loại kiềm có khả năng được ion hóa bằng cách phân ly trong nước. Iodua đề cập đến hợp chất chứa iot, và các ví dụ về hợp chất này bao gồm các iodua kim loại kiềm. Khối lượng bromua hoặc iodua được sử dụng có thể được chọn trong giới hạn mà có thể thúc đẩy phản ứng oxy hóa. Tổng khối lượng bromua và iodua là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 100 mmol, ưu tiên là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 mmol, và ưu tiên nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 mmol trên mỗi 1g bột giấy khô hoàn toàn.

Vì các tác nhân oxy hóa được sử dụng khi oxy hóa bột gỗ B, các tác nhân oxy hóa đã biết như các halogen, axit hypohalous, các axit halous, các axit perhalogen hoặc các muối của nó, các halogen oxit, và các peroxit có thể được sử dụng. Natri hypoclorit là không đắt đỏ và ít ảnh hưởng đến môi trường là được ưu tiên. Khối lượng tác nhân oxy hóa được sử dụng có thể được chọn trong giới hạn mà có thể thúc đẩy phản ứng oxy hóa. Khối lượng này, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,5 đến 500mmol, ưu tiên là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50 mmol, và ưu tiên nữa là nằm trong khoảng từ 2,5 đến 25 mmol trên mỗi 1g bột giấy khô hoàn toàn.

Nhiệt độ của phản ứng oxy hóa có thể nằm trong khoảng nhiệt độ phòng từ 15 đến 30°C. Vì các nhóm cacboxy được tạo ra trong xenluloza cùng với tiến triển của phản ứng, quan sát độ giảm pH của dung dịch phản ứng. Để thúc đẩy một cách hiệu quả phản ứng oxy hóa, dung dịch kiềm như dung dịch nước natri hydroxit được bổ sung vào để duy trì pH của dung dịch phản ứng là nằm trong khoảng từ 9 đến 12, và ưu tiên là nằm trong khoảng từ 10 đến 11. Môi trường phản ứng ưu tiên là nước bởi vì dễ dàng xử lý, khó xảy ra các phản ứng phụ, và các ưu điểm tương tự.

Phản ứng oxy hóa trên, nhóm hydroxy bậc một ở vị trí 6 của vòng pyranoza trong xenluloza của bột gỗ B được oxy hóa thành nhóm cacboxy hoặc muối của nó. Vòng pyranoza là cacbohyđrat có 6 cạnh được tạo thành từ năm

nguyên tử cacbon và một nguyên tử oxy. Nhóm hydroxy bậc một ở vị trí 6 đề cập đến nhóm OH được liên kết với vòng 6 cạnh này thông qua nhóm metylen. Khi phản ứng oxi hóa của xenluloza được thực hiện bằng hợp chất N-oxyl, nhóm hydroxy bậc một này được oxi hóa một cách chọn lọc. Xenluloza được oxi hóa này dễ dàng được khử sợi kích cỡ nano trong bước loại bỏ sợi tiếp theo. Cơ chế này được mô tả như sau. Xenluloza tự nhiên là các sợi nano ở thời điểm tổng hợp sinh học, nhưng nhiều trong số các sợi nano này bị bọc bởi liên kết hydro để tạo thành các bó sợi. Khi sợi xenluloza được oxi hóa bằng hợp chất N-oxyl, nhóm hydroxy bậc một ở vị trí C6 của vòng pyranoza được oxi hóa một cách chọn lọc và phản ứng oxi hóa này chỉ xảy ra ở bề mặt của vi sợi. Do đó, các nhóm cacboxy được đưa vào chỉ trong bề mặt của vi sợi này với sự tập trung cao. Các nhóm cacboxy có điện tích âm và do đó đẩy nhau. Do đó, khi vi sợi này được phân tán trong nước, ngăn ngừa sự kết tụ trong các vi sợi này. Do đó, các bó sợi này được tách ra trong đơn vị vi sợi để tạo thành các sợi nano xenluloza là các vi sợi riêng biệt của xenluloza.

Nhóm cacboxy được đưa vào ở vị trí C6 của xenluloza có thể đôi khi tạo thành các muối với kim loại kiềm hoặc chất tương tự. Khối lượng các nhóm cacboxy và các muối của nó (sau đây, được đề cập chung là "các nhóm cacboxy và các nhóm tương tự") trong sáng chế này là 0,10mmol/g hoặc nhiều hơn so với khối lượng khô sợi nano xenluloza. Giới hạn dưới của nó ưu tiên là 0,50 mmol/g hoặc nhiều hơn, ưu tiên hơn là 1,20 mmol/g hoặc nhiều hơn, và ưu tiên nữa là 1,40 mmol/g hoặc nhiều hơn. Trong các điều kiện trong đó thu được khối lượng lớn các nhóm cacboxy và nhóm tương tự, sự chia tách xenluloza là phản ứng phụ ở thời điểm phản ứng oxi hóa có thể xảy ra. Điều này làm cho giảm hiệu suất, và do đó là không hiệu quả. Do đó, giới hạn trên của khối lượng các nhóm cacboxy và nhóm tương tự ưu tiên là 3,00 mmol/g hoặc ít hơn, và ưu tiên hơn là 2,00 mmol/g hoặc ít hơn.

Khối lượng các nhóm cacboxy và nhóm tương tự có thể được xác định

bằng cách chuẩn bị 60ml chứa 0,5% khối lượng hồ nhão bột giấy được oxi hóa, bổ sung dung dịch axit clohydric 0,1M để điều chỉnh pH đến 2,5, sau đó đo độ dẫn điện cho tới khi pH đạt đến 11 bằng cách bổ sung nhỏ giọt vào đó dung dịch natri hydroxit 0,05 N, và tính toán theo công thức sau từ khối lượng natri hydroxit (a) đã tiêu thụ trong giai đoạn trung hòa axit yếu trong đó sự thay đổi độ dẫn điện là nhẹ.

Khối lượng các nhóm cacboxy và nhóm tương tự [mmol/g bột giấy] = a [ml] $\times$ 0,05/khối lượng bột giấy được oxi hóa [g]

Thêm nữa, khối lượng các nhóm cacboxy và nhóm tương tự trong sợi nano xenluloza thường có giá trị giống như khối lượng các nhóm cacboxy và nhóm tương tự trong bột giấy được oxi hóa.

Là ví dụ khác của phương pháp oxi hóa, có phương pháp oxi hóa bột giấy bằng cách tiếp xúc với khí chứa ozon. Trong phản ứng oxi hóa này, ít nhất các nhóm hydroxy ở vị trí 2 và vị trí 6 trong vòng glucopyranoza được oxi hóa, và xảy ra sự phân hủy chuỗi xenluloza. Nồng độ ozon trong khí chứa ozon ưu tiên là nằm trong khoảng từ 50 đến 250g/m³, và ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 220g/m³. Khối lượng ozon bổ sung so với bột gỗ B ưu tiên là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 30 phần theo trọng lượng, và ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 30 phần theo trọng lượng so với 100 phần theo trọng lượng của lượng chất rắn của bột gỗ B. Nhiệt độ xử lý ozon ưu tiên là nằm trong khoảng từ 0 đến 50°C, và ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 50°C. Thời gian xử lý ozon không được giới hạn cụ thể. Thời gian này là nằm trong khoảng từ 1 đến 360 phút, và ưu tiên hơn nằm trong khoảng từ 30 đến 360 phút. Khi các điều kiện xử lý ozon là trong giới hạn này, sự oxi hóa quá mức và sự phân hủy xenluloza có thể được ngăn ngừa để cải thiện hiệu suất của xenluloza được oxi hóa. Xử lý oxi hóa bổ sung có thể được thực hiện bằng tác nhân oxy hóa sau khi tiến hành xử lý ozon cho bột giấy. Tác nhân oxy hóa này được sử dụng để xử lý oxi hóa bổ sung không bị giới hạn. Các ví dụ về các tác nhân này bao gồm hợp

chất dựa trên clo như clo đioxit và natri clorit; oxy, hydro peroxit, axit persulfuric, và axit peracetic. Ví dụ, xử lý oxi hóa bổ sung có thể được thực hiện bằng cách điều chế dung dịch tác nhân oxy hóa bằng cách hòa tan các tác nhân oxy hóa này trong nước hoặc dung môi hữu cơ có cực như rượu, và ngâm bột giấy được oxi hóa trong dung dịch này. Khối lượng các nhóm cacboxy và nhóm tương tự của xenluloza được oxi hóa có thể được điều chỉnh bằng cách điều khiển các điều kiện phản ứng như khối lượng tác nhân oxy hóa bổ sung và thời gian phản ứng.

iii) Phosphoryl hóa

Phương pháp phosphoryl hóa không được giới hạn cụ thể, nhưng các ví dụ về phương pháp này bao gồm phương pháp cho hợp chất A phản ứng với bột gỗ B, Hợp chất A sẽ được mô tả dưới đây. Các ví dụ về phương pháp cho hợp chất A phản ứng với bột gỗ B bao gồm phương pháp trộn bột hoặc dung dịch nước chứa hợp chất A với bột gỗ B và phương pháp bổ sung dung dịch nước chứa hợp chất A vào bột nhão bột gỗ B. Trong số các phương pháp này, phương pháp trộn dung dịch nước chứa hợp chất A với bột gỗ B hoặc bột nhão của nó là ưu tiên bởi vì độ đồng nhất của phản ứng này được cải thiện và hiệu quả este hóa được cải thiện.

Các ví dụ về hợp chất A bao gồm axit phosphoric, axit polyphosphoric, axit phosphorus, axit phosphonic, axit polyphosphonic, và các este của nó. Hợp chất A có thể ở dạng muối. Hợp chất A ưu tiên là các hợp chất dựa trên axit phosphoric bởi vì chúng có chi phí thấp và dễ xử lý, có thể cải thiện hiệu quả khử sợi bằng cách đưa các nhóm phosphat vào trong xenluloza của sợi bột giấy, và phương pháp tương tự. Hợp chất dựa trên axit phosphoric có thể là hợp chất có nhóm axit phosphoric. Ví dụ về loại hợp chất này bao gồm axit phosphoric, natri dihydro phosphat, dinatri hydro phosphat, trinatri phosphat, natri pyrophosphat, natri metaphosphat, kali dihydro phosphat, dikali hydro phosphat, trikali phosphat, kali pyrophosphat, kali metaphosphat, amoni dihydro phosphat,

diamoni hydro phosphat, triamoni phosphat, amoni pyrophosphat, và amoni metaphosphat. Hợp chất dựa trên axit phosphoric được sử dụng có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp với hai hoặc nhiều hơn hợp chất này. Trong số các hợp chất này, axit phosphoric, các muối natri của axit phosphoric, các muối kali của axit phosphoric, và các muối amoni của axit phosphoric là ưu tiên từ quan điểm về hiệu suất cao trong việc đưa nhóm phosphat, khử sợi dễ dàng trong quá trình khử sợi được mô tả dưới đây, và dễ dàng ứng dụng trong công nghiệp. Natri dihydro phosphat và dinatri hydro phosphat là ưu tiên hơn. Ngoài ra, dung dịch nước chứa hợp chất dựa trên axit phosphoric ưu tiên là được sử dụng trong quá trình este hóa bởi vì độ đồng nhất của phản ứng này được cải thiện và hiệu quả trong việc đưa nhóm phosphat vào được cải thiện. pH của dung dịch nước chứa hợp chất dựa trên axit phosphoric ưu tiên là 7 hoặc ít hơn từ quan điểm cải thiện hiệu suất đưa nhóm phosphat vào, và ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 7 từ quan điểm ức chế sự thủy phân sợi bột giấy.

Ví dụ về phương pháp este hóa, có thể có phương pháp sau. Các nhóm phosphat được đưa vào trong xenluloza bằng cách bổ sung hợp chất A vào trong huyền phù bột gỗ B (ví dụ, nồng độ hàm lượng chất rắn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% trọng lượng) kèm khuấy huyền phù này. Khi hợp chất A là hợp chất dựa trên axit phosphoric, khối lượng bổ sung hợp chất A ưu tiên là 0,2 phần theo trọng lượng hoặc nhiều hơn, và ưu tiên hơn là 1 phần theo trọng lượng hoặc nhiều hơn về nguyên tố photpho tính trên 100 phần theo trọng lượng của bột gỗ B. Nhờ đó, hiệu quả của xenluloza vi sợi có thể được cải thiện thêm nữa. Giới hạn trên ưu tiên là 500 phần theo trọng lượng hoặc ít hơn, và ưu tiên hơn là 400 phần theo trọng lượng hoặc ít hơn. Nhờ đó, hiệu suất so với khối lượng hợp chất A được sử dụng có thể thu được một cách hiệu quả. Do đó, ưu tiên là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 500 phần theo trọng lượng, và ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 400 phần theo trọng lượng.

Khi hợp chất A phản ứng với bột gỗ B, hợp chất B có thể được bổ sung thêm

vào hệ thống phản ứng này. Vì phương pháp bổ sung hợp chất B vào hệ thống phản ứng này, có thể có phương pháp bổ sung hợp chất B vào bột nhão bột giấy, dung dịch nước chứa hợp chất A, hoặc bột nhão bột gỗ B và hợp chất A.

Hợp chất B không được giới hạn cụ thể. Hợp chất B ưu tiên là có tính kiềm, và ưu tiên hơn là các hợp chất chứa nitơ có tính kiềm. Thuật ngữ "có tính kiềm" thường có nghĩa là dung dịch nước chứa hợp chất B trong sự có mặt của chất chỉ thị phenolphthalein chỉ thị màu từ hồng đến đỏ và/hoặc pH của dung dịch nước chứa hợp chất B là cao hơn 7. Các hợp chất chứa nitơ có tính kiềm là không bị giới hạn cụ thể miễn là nó có tác dụng hiệu quả với sáng chế, nhưng ưu tiên là hợp chất có nhóm amino. Các ví dụ về hợp chất này bao gồm urê, metylamin, etylamin, trimetylamin, trietylamin, monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, pyridin, etylendiamin, và hexametylendiamin. Trong số các hợp chất này, urê là ưu tiên từ quan điểm chi phí thấp và dễ xử lý. Khối lượng bổ sung hợp chất B ưu tiên là nằm trong khoảng từ 2 đến 1000 phần theo trọng lượng, và ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 700 phần theo trọng lượng. Nhiệt độ phản ứng ưu tiên là nằm trong khoảng từ 0 đến 95°C, và ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 90°C. Thời gian phản ứng không được giới hạn cụ thể, nhưng thường nằm trong khoảng từ 1 đến 600 phút, và ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 480 phút. Khi các điều kiện của phản ứng este hóa này là nằm trong giới hạn này, có thể ngăn ngừa xenluloza bị hòa tan dễ dàng do sự este hóa quá mức, và do đó hiệu suất của xenluloza được este hóa phosphat có thể được cải thiện.

Sau khi hợp chất A phản ứng với bột gỗ B, thường thu được huyền phù xenluloza được este hóa. Huyền phù xenluloza được este hóa này được khử nước nếu cần. Sau khi khử nước, xử lý gia nhiệt ưu tiên là được thực hiện. Nhờ đó, sự thủy phân bột gỗ B có thể được ngăn ngừa. Nhiệt độ gia nhiệt ưu tiên là nằm trong khoảng từ 100 đến 170°C, và ưu tiên hơn là quá trình xử lý gia nhiệt này được thực hiện ở 130°C hoặc thấp hơn (ưu tiên hơn là 110°C hoặc thấp

hơn) trong khi nước được đưa vào và được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 170°C sau đó nước được loại bỏ.

Trong xenluloza được este hóa phosphat, các nhóm phosphat được đưa vào trong bột gỗ B, và các xenluloza đẩy nhau do điện tích. Do đó, xenluloza được este hóa phosphat có thể dễ dàng khử sợi nano. Mức độ thay thế bằng các nhóm phosphat cho mỗi đơn vị glucoza của xenluloza được este hóa phosphat ưu tiên là 0,001 hoặc nhiều hơn. Do đó, sự khử sợi thích hợp (ví dụ, sự khử sợi nano) có thể được thực hiện. Giới hạn trên của mức độ thay thế này ưu tiên là 0,40 hoặc ít hơn. Do đó, ngăn ngừa sự trương nở hoặc sự hòa tan xenluloza được este hóa phosphat, và do đó có thể ngăn ngừa tình trạng trong đó không thể thu được các sợi nano xenluloza. Do đó, mức độ thay thế bằng các nhóm phosphat ưu tiên là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,40. Xenluloza được este hóa phosphat ưu tiên là được thực hiện quy trình xử lý rửa như rửa bằng nước lạnh sau khi sôi. Do đó, sự khử sợi có thể được thực hiện một cách hiệu quả.

<Bước (1-4-2) Biến tính cation>

Xenluloza thay đổi cation có thể thu được bằng cách sử dụng bột gỗ B làm nguyên liệu khởi đầu và cho phản ứng với tác nhân cation hóa như glycidyltrimethylamoni clorua, 3-cloro-2-hydroxypropyltrialkylamoni halogenua hoặc hợp chất kiểu halohydrin của nó với bột gỗ B trong sự có mặt của hydroxit của kim loại kiềm (ví dụ, natri hydroxit hoặc kali hydroxit) làm chất xúc tác trong nước hoặc rượu có số cacbon nằm trong khoảng từ 1 đến 4. Mức độ thay thế bằng các nhóm cation của xenluloza thay đổi cation thu được cho mỗi đơn vị glucoza có thể được điều chỉnh bằng cách điều chỉnh khối lượng bổ sung tác nhân cation hóa được phản ứng và tỷ lệ thành phần giữa nước hoặc rượu có số cacbon là nằm trong khoảng từ 1 đến 4.

Trong sáng chế này, mức độ thay thế bằng nhóm cation cho mỗi đơn vị glucoza trong xenluloza thay đổi cation ưu tiên là nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,50. Khi phần tử thế cation được đưa vào trong xenluloza, các xenluloza đẩy

nhau do điện tích. Do đó, xenluloza mà đã được đưa vào trong đó các phân tử thể cation có thể dễ dàng khử sợi nano. Thêm nữa, khi mức độ thay thế bằng nhóm cation cho mỗi đơn vị glucoza là nhỏ hơn 0,02, có thể có trường hợp trong đó sự khử sợi nano thích hợp không thể được thực hiện. Mặt khác, khi mức độ thay thế bằng nhóm cation cho mỗi đơn vị glucoza là cao hơn 0,50, có thể có trường hợp trong đó các sợi nano không thể thu được do sự trương nở hoặc sự hòa tan. Để thực hiện một cách hiệu quả sự khử sợi tiếp theo, xenluloza thay đổi cation thu được như được mô tả trên đây ưu tiên là được rửa.

<Bước (2): Sự tách sợi>

Ở bước này, bột gỗ B hoặc bột giấy đã được biến tính về mặt hóa học B được tách sợi để thu được các sợi nano xenluloza. Sự tách sợi có thể được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị trộn, thiết bị khuấy, thiết bị nhũ hóa hoặc thiết bị làm phân tán như máy khuấy trộn đồng hóa và thiết bị làm đồng nhất áp suất cao riêng rẽ hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều hơn các thiết bị này, nếu cần thiết. Trong bước tách sợi này, sợi được tách sợi và, đồng thời, kích thước (đường kính sợi) của bột giấy trở nên nhỏ hơn. Cụ thể là, khi thiết bị làm đồng nhất áp suất siêu cao có khả năng áp dụng áp suất 100 MPa hoặc cao hơn, ưu tiên là 120 MPa hoặc cao hơn, và ưu tiên nữa là 140 MPa hoặc cao hơn được sử dụng, sự khử sợi và sự phân tán các sợi nano xenluloza này được thúc đẩy một cách hiệu quả và các sợi nano xenluloza có độ nhớt thấp khi chuẩn bị dịch lỏng huyền phù chứa nước có thể được tạo ra một cách hiệu quả mà là được ưu tiên.

Vì bột giấy được biến tính về mặt hóa học như được mô tả trên đây được tách sợi dễ dàng, ưu tiên là xử lý tiếp cắt các chuỗi xenluloza (làm ngắn sự tạo sợi của các chuỗi xenluloza) (cũng được đề cập đến là "xử lý độ nhớt thấp") không được thực hiện trong sáng chế này. Tuy nhiên, xử lý độ nhớt thấp nhẹ có thể được thực hiện cho bột giấy đã được biến tính về mặt hóa học trong mức độ mà màu sắc và yếu tố tương tự không xảy ra. Các ví dụ về xử lý độ nhớt thấp bao gồm xử lý bức xạ bột giấy đã được biến tính về mặt hóa học bằng tia cực

tím, xử lý đưa bột giấy này để phân hủy oxy hóa bằng hydro peroxit và ozon, xử lý thủy phân bằng axit, xử lý thủy phân bằng kiềm, xử lý bằng các enzym như xenlulaza, hoặc kết hợp các phương pháp xử lý này.

Ví dụ, xử lý thủy phân bằng kiềm có thể được thực hiện bằng cách chuẩn bị dịch lỏng huyền phù bột giấy được oxy hóa (ưu tiên là dịch lỏng huyền phù chứa nước), điều chỉnh pH của dịch lỏng huyền phù này đến trong khoảng từ 8 đến 14, ưu tiên là nằm trong khoảng từ 9 đến 13, và ưu tiên nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 12, và phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 120°C, ưu tiên là nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C, và ưu tiên nữa là nằm trong khoảng từ 60 đến 90°C trong từ 0,5 đến 24 giờ, ưu tiên là nằm trong khoảng từ 1 đến 10 giờ, và ưu tiên nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến 6 giờ. Dung dịch nước kiềm như dung dịch nước natri hydroxit có thể được sử dụng để điều chỉnh pH của dịch lỏng huyền phù này. Tác nhân oxy hóa hoặc tác nhân khử ưu tiên là được bổ sung là chất phụ trợ. Vì tác nhân oxy hóa hoặc tác nhân khử, chất có hoạt tính trong vùng kiềm là pH nằm trong khoảng từ 8 đến 14 có thể được sử dụng. Các ví dụ về tác nhân oxy hóa bao gồm oxy, ozon, hydro peroxit, và muối hypoclorit. Trong số chúng, oxy, hydro peroxit, và muối hypoclorit mà là khó để tạo ra các gốc được ưu tiên, và hydro peroxit là ưu tiên hơn. Các ví dụ về tác nhân khử bao gồm natri borohydrua, hydrosulfít, và muối sulfít.

<Dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza>

Các sợi nano xenluloza này có thể được sử dụng là dịch lỏng huyền phù. Dịch lỏng huyền phù này là dịch lỏng trong đó phân tán các sợi nano xenluloza trong môi trường phân tán. Môi trường phân tán là môi trường, ưu tiên là nước từ quan điểm xử lý và yếu tố tương tự. Dịch lỏng huyền phù là hữu ích từ quan điểm sử dụng trong công nghiệp các sợi nano xenluloza này.

Giới hạn trên của độ nhớt kiểu B của dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza là 2.000 mPa.s hoặc ít hơn ở nồng độ là 1% (trọng lượng/thể tích). Độ

nhớt được đo bằng thiết bị đo độ nhớt loại B ở 20°C và 60 vòng/phút sử dụng rôto số 4. Giới hạn dưới của độ nhớt loại B không được xác định cụ thể, nhưng có thể thực tế là khoảng 10 mPa·s trong nồng độ 1% (trọng lượng/thể tích).

Trong dịch lỏng chứa nước huyền phù sợi nano xenluloza, các sợi nano xenluloza này được phân tán đồng đều trong nước, và nó là dịch lỏng trong suốt về thị giác. Mức độ trong suốt của dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza có thể được xác định bằng cách đo hệ số truyền qua của ánh sáng có bước sóng là 660 nm bằng quang phổ kế. Hệ số truyền ánh sáng (ở bước sóng là 660 nm) của dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza ở nồng độ 0,1% (trọng lượng/thể tích) ưu tiên là 90% hoặc cao hơn, và ưu tiên hơn là 95% hoặc cao hơn.

Dịch lỏng huyền phù có thể được điều chế bằng phương pháp bất kỳ. Ví dụ, dịch lỏng huyền phù có thể được điều chế bằng cách điều chế bột giấy được oxi hóa, bổ sung môi trường phân tán như nước vào, và phân tán hỗn hợp thu được này trong khi tách sợi bằng thiết bị làm đồng nhất áp suất siêu cao hoặc thiết bị tương tự.

Độ nhớt loại B (60 vòng/phút, 20°C) của dịch lỏng huyền phù (1% (trọng lượng/thể tích)) chứa các sợi nano xenluloza thu được bằng phương pháp thông thường là nằm trong khoảng từ 2.000 đến 10.000 mPa·s, trong khi độ nhớt của dịch lỏng huyền phù (1% (trọng lượng/thể tích)) chứa sợi nano xenluloza được điều chế bằng cách sử dụng bột giấy thu được dưới các điều kiện để sản xuất bột gỗ ở bước (1) là 2.000 mPa·s hoặc ít hơn, và độ nhớt này là thấp. Do đó, có thể gia tăng nồng độ dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza. Ví dụ, nồng độ của dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza được điều chế theo phương pháp trên ưu tiên là nằm trong khoảng từ 1,1 đến 10% (trọng lượng/thể tích), và ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 8% (trọng lượng/thể tích). Các sợi nano xenluloza có các đặc điểm làm cải thiện độ bền chống phá hủy của chế phẩm cao su bằng cách bổ sung các sợi nano xenluloza vào thành phần cao su.

Lý do tại sao các sợi nano xenluloza có công năng này có thể được sản xuất bằng cách sử dụng bột giấy đặc biệt này có thể được xem xét như sau.

Khi xử lý kiểm thông thường được thực hiện cho bột giấy, một phần sợi được cắt bỏ do dư thừa để làm cực kỳ ngắn các sợi này. Hơn nữa, khi bột gỗ được sử dụng làm nguyên liệu thô, các sợi này bị đứt đoạn do phá vỡ cơ học quá mức. Do đó, các sợi nano xenluloza trong đó việc sợi hóa cực kỳ ngắn này được thực hiện với khối lượng lớn hơn để giảm hiệu quả gia cố. Ngược lại, nguyên liệu gỗ được sử dụng trong sáng chế này không được tiến hành, ví dụ, tạo thành bột gỗ hoặc xử lý kiểm thông thường. Do đó, bột gỗ B trong đó các sợi cực kỳ ngắn có khối lượng nhỏ hơn và sự phân bố chiều dài sợi là tương đối hẹp có thể được điều chế. Do đó, có thể suy ra rằng các sợi nano xenluloza là vượt trội hơn về độ bền chống phá hủy có thể được sản xuất khi bổ sung các sợi nano xenluloza này vào thành phần cao su.

<<Phương pháp sản xuất chất phụ gia (masterbatch) cho chế phẩm cao su>>

Phương pháp sản xuất chất phụ gia cho chế phẩm cao su theo sáng chế bao gồm bước trộn các sợi nano xenluloza thu được ở bước (2) là bước (3) được mô tả dưới đây. Sau khi trộn, bước nhào trộn có thể được đưa vào tiếp. Bước sấy khô có thể cũng được thêm vào sau bước trộn và trước bước nhào trộn.

<Bước (3): Trộn>

Ở bước này, các sợi nano xenluloza và thành phần cao su được trộn.

<Thành phần cao su>

Thành phần cao su là nguyên liệu cao su thô, và đề cập đến nguyên liệu được liên kết chéo để tạo thành cao su. Là thành phần cao su, tồn tại thành phần cao su cho cao su tự nhiên và thành phần cao su cho cao su tổng hợp. Các ví dụ về thành phần cao su cho cao su tự nhiên bao gồm cao su tự nhiên (natural rubber-NR) được định nghĩa hẹp mà không tiến hành cải biến hóa học; cao su tự

nhiên được cải biến hóa học như cao su tự nhiên được clo hóa, cao su tự nhiên được closulfonat hóa, và cao su tự nhiên epoxy hóa; cao su tự nhiên được hydro hóa; và cao su tự nhiên đã khử protein. Các ví dụ về thành phần cao su cho cao su tổng hợp bao gồm cao su dựa trên dien như cao su butadien (butadiene rubber-BR), cao su copolym styren-butadien (styrene-butadiene copolymer rubber-SBR), cao su isopren (isoprene rubber-IR), cao su acrylonitril-butadien (acrylonitrile-butadiene rubber-NBR), cao su clopren, cao su copolyme styren-isopren, cao su copolyme styren-isopren-butadien, và cao su copolyme isopren-butadien; và cao su không phải dien như cao su butyl (IIR), cao su etylen-propylen (etylen-propylene rubber-EPM và EPDM), cao su acrylic (acrylic rubber-ACM), cao su epiclohydrin (epiclohydrin rubber-CO và ECO), cao su flo (fluororubber-FKM), cao su silicon (Q), cao su uretan (urethane rubber-U), và cao su closulfonat polyetylen (chlorosulfonated polyetylen-CSM). Trong số chúng, cao su dựa trên dien là ưu tiên, và cao su tự nhiên dựa trên dien là ưu tiên hơn.

Thành phần cao su trên đây có thể có thể được sử dụng riêng biệt hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều hơn các thành phần này.

Ở bước (3), chất rắn của thành phần cao su có thể được tiến hành trộn, hoặc dịch lỏng huyền phù (nhựa cao su) trong đó thành phần cao su được phân tán trong môi trường phân tán hoặc dung dịch trong đó thành phần cao su được hòa tan trong dung môi có thể được tiến hành trộn. Các ví dụ về môi trường phân tán và dung môi (sau đây, cũng được đề cập chung là "dịch lỏng") bao gồm nước và các dung môi hữu cơ. Khối lượng dịch lỏng này ưu tiên là nằm trong khoảng từ 10 đến 1.000 phần theo trọng lượng tính trên 100 phần theo trọng lượng của thành phần cao su (tổng khối lượng các thành phần cao su khi hai hoặc nhiều hơn thành phần cao su được sử dụng).

<Trộn>

Trộn có thể được thực hiện bằng cách sử dụng các thiết bị đã biết như

thiết bị trộn đồng nhất, thiết bị khuấy đều, và thìa khuấy cánh quạt. Nhiệt độ trộn là không giới hạn, nhưng nhiệt độ phòng (từ 20 đến 30°C) là ưu tiên. Thời gian trộn có thể có thể cũng được điều chỉnh thích hợp.

Các sợi nano xenluloza được sử dụng để trộn có thể được tiến hành trộn ở dạng dịch lỏng huyền phù trong đó các sợi nano xenluloza này được phân tán trong môi trường phân tán, chất rắn khô của dịch lỏng huyền phù, và chất rắn ướt của dịch lỏng huyền phù. Nồng độ các sợi nano xenluloza trong dịch lỏng huyền phù có thể nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20% (trọng lượng/thể tích) trong trường hợp trong đó môi trường phân tán là nước, hoặc có thể nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20% (trọng lượng/thể tích) trong trường hợp trong đó môi trường phân tán bao gồm nước và dung môi hữu cơ như rượu. Chất rắn ướt đề cập đến chất rắn trong giai đoạn trung gian giữa dịch lỏng huyền phù và chất rắn khô. Khối lượng môi trường phân tán trong chất rắn ướt thu được bằng cách khử nước dịch lỏng huyền phù theo phương thức thông thường ưu tiên là nằm trong khoảng từ 5 đến 15% trọng lượng so với các sợi nano xenluloza. Khối lượng môi trường phân tán, tuy nhiên, có thể được điều chỉnh thích hợp bằng cách bổ sung dịch lỏng hoặc làm khô thêm.

Sự kết hợp của hai hoặc nhiều hơn sợi nano xenluloza có thể được sử dụng miễn là các sợi nano xenluloza thu được ở bước (2) được sử dụng. Ngoài ra, hỗn hợp các sợi nano xenluloza và dung dịch nước-polyme hòa tan có thể cũng được sử dụng. Trong trường hợp hỗn hợp này, dịch lỏng được trộn, chất rắn khô của dịch lỏng được trộn này, chất rắn ướt của dịch lỏng được trộn này, và chất tương tự có thể được tiến hành trộn. Khối lượng dịch lỏng trong dịch lỏng được trộn này và chất rắn khô trong dịch lỏng được trộn này có thể là trong giới hạn trên đây.

<Thành phần của hỗn hợp>

Mỗi khối lượng thành phần trong hỗn hợp sợi nano xenluloza và thành phần cao su ở bước (3) không được giới hạn cụ thể. Khối lượng thành phần ưu

tiên là như sau.

Các khối lượng thành phần các sợi nano xenluloza ưu tiên là 1 phần theo trọng lượng hoặc nhiều hơn, ưu tiên hơn là 2 phần theo trọng lượng hoặc nhiều hơn, và ưu tiên nữa là 3 phần theo trọng lượng hoặc nhiều hơn tính trên 100 phần theo trọng lượng thành phần cao su. Do đó, hiệu quả cải thiện sức căng có thể được tạo ra một cách thích hợp. Giới hạn trên của nó ưu tiên là 50 phần theo trọng lượng hoặc ít hơn, ưu tiên hơn là 40 phần theo trọng lượng hoặc ít hơn, và ưu tiên nữa là 30 phần theo trọng lượng hoặc ít hơn. Nhờ đó, khả năng xử lý trong quá trình sản xuất có thể được giữ lại. Do đó, ưu tiên là nằm trong khoảng từ 1 đến 50 phần theo trọng lượng, ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 40 phần theo trọng lượng, và ưu tiên nữa là nằm trong khoảng 3 đến 30 phần theo trọng lượng.

<Bước sấy khô>

Mặc dù không cần thiết, hỗn hợp này ưu tiên là được sấy khô trước bước nhào trộn được mô tả dưới đây. Phương pháp sấy khô không được giới hạn cụ thể. Bất kỳ trong số phương pháp gia nhiệt, phương pháp đông tụ, và sự kết hợp của các phương pháp này có thể được áp dụng, và xử lý gia nhiệt là phương pháp ưu tiên. Các điều kiện của quá trình xử lý gia nhiệt không được giới hạn cụ thể, một ví dụ về các điều kiện này là như sau. Nhiệt độ gia nhiệt ưu tiên là 40°C hoặc cao hơn và thấp hơn 100°C. Thời gian xử lý ưu tiên là nằm trong khoảng từ 1 đến 24 giờ. Khi các điều kiện này là nằm trong các điều kiện được mô tả trên đây, sự hư hại đến thành phần cao su có thể được loại bỏ. Hỗn hợp này sau khi sấy khô có thể ở trạng thái khô hoàn toàn hoặc có thể ở trạng thái trong đó vẫn còn dung môi. Phương pháp loại bỏ dung môi ngoài các phương pháp trên không được giới hạn cụ thể, và có thể được thực hiện bằng phương pháp đã biết thông thường.

<Bước nhào trộn>

Trong trường hợp trong đó bước nhào trộn được thực hiện, việc nhào trộn hỗn hợp này có thể được thực hiện theo phương pháp thông thường. Ví dụ, thiết bị nhào trộn kiểu mở như hai trục lẫn và ba trục lẫn, và thiết bị nhào trộn kiểu kín như máy trộn Banbury khớp nối, máy trộn Banbury tiếp xúc, và máy nhào trộn áp suất có thể được sử dụng. Quy trình này thông qua các bước nhào trộn nhiều giai đoạn là cũng có thể áp dụng. Ví dụ, trộn có thể được thực hiện bằng máy nhào trộn kiểu kín trong giai đoạn đầu tiên và sau đó trộn có thể được thực hiện lại bằng máy trộn mở này.

Trong quá trình nhào trộn, chất phụ gia bất kỳ như các tác nhân gia cố (ví dụ, mỗ hống và silic oxit), các tác nhân liên kết silan, chất độn, tác nhân lưu hóa, tác nhân thúc đẩy lưu hóa, tác nhân trợ giúp thúc đẩy lưu hóa (ví dụ, kẽm oxit và axit stearic), dầu, nhựa cứng, sáp, chất chống oxy hóa, chất màu, và các chất phụ gia khác có thể cũng được thêm vào. Khối lượng hàm lượng các chất phụ gia này có thể được xác định một cách thích hợp phụ thuộc vào loại chất phụ gia, và không được giới hạn cụ thể.

Sản phẩm nhào trộn thu được này được sử dụng là chất phụ gia cho chế phẩm cao su cho chế phẩm cao su theo sáng chế như được mô tả dưới đây.

<<Chất phụ gia cho chế phẩm cao su (masterbatch) >>

Chất phụ gia cho chế phẩm cao su theo sáng chế là chất phụ gia thu được bằng phương pháp sản xuất trên đây. Trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, bột giấy trong đó các sợi cực kỳ ngắn là có khối lượng nhỏ hơn và sự phân bố chiều dài sợi là tương đối hẹp có thể được sản xuất bằng cách sử dụng nguyên liệu gỗ đặc biệt không tạo thành bột gỗ hoặc xử lý kiểm thông thường. Do đó, được suy luận rằng các sợi nano xenluloza vượt trội hơn về độ bền chống phá hủy có thể được sản xuất khi bổ sung các sợi nano xenluloza vào thành phần cao su. Do đó, được suy luận rằng chất phụ gia cho chế phẩm cao su bao gồm các sợi nano xenluloza này và có khả năng sản xuất chế phẩm cao su có độ bền vượt trội như độ bền chống phá hủy được sản xuất.

<<Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su>>

Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su theo sáng chế bao gồm bước sản xuất chất phụ gia cho chế phẩm cao su bằng phương pháp sản xuất trên đây và bước thu chế phẩm cao su bằng cách nhào trộn chất phụ gia cho chế phẩm cao su thu được và thành phần cao su.

Chi tiết về các bước sản xuất chất phụ gia cho chế phẩm cao su là như được mô tả trên đây. Các ví dụ về thành phần cao su được sử dụng trong bước thu chế phẩm cao su bao gồm các thành phần được mô tả trong bước (3) của phương pháp sản xuất chất phụ gia cho chế phẩm cao su. Các ví dụ về phương pháp nhào trộn bao gồm các phương pháp được mô tả trong <Bước nhào trộn>.

<<Chế phẩm cao su>>

Chế phẩm cao su theo sáng chế là chế phẩm cao su được sản xuất bằng phương pháp sản xuất chế phẩm cao su trên đây. Do đó, có thể thu được chế phẩm cao su có độ bền vượt trội như độ bền chống phá hủy ngay cả khi chế phẩm cao su bao gồm các sợi nano xenluloza này.

Khi chế phẩm cao su là chế phẩm cao su không lưu hóa hoặc thành phẩm, ưu tiên là bao gồm tác nhân liên kết chéo và tác nhân thúc đẩy lưu hóa. Các ví dụ về tác nhân liên kết chéo bao gồm lưu huỳnh, lưu huỳnh halogenua, các peroxit hữu cơ, các quinon dioxim, các hợp chất amin đa hóa trị hữu cơ, và các nhựa alkylphenol có các nhóm metylol. Trong số này các tác nhân liên kết chéo, lưu huỳnh là được ưu tiên. Hàm lượng của tác nhân liên kết chéo ưu tiên là 1.0 phần theo trọng lượng hoặc nhiều hơn, ưu tiên hơn là 1.5 phần theo trọng lượng hoặc nhiều hơn, và ưu tiên nữa là 1,7 phần theo trọng lượng hoặc nhiều hơn tính trên 100 phần theo trọng lượng thành phần cao su. Giới hạn trên của nó ưu tiên là 10 phần theo trọng lượng hoặc ít hơn, ưu tiên hơn là 7 phần theo trọng lượng hoặc ít hơn, và ưu tiên nữa là 5 phần theo trọng lượng hoặc ít hơn.

Các ví dụ về tác nhân thúc đẩy lưu hóa bao gồm N-t-butyl-2-benzothiazol

sulfenamit và N-oxydietylen-2-benzothiazolyl sulfenamit. Hàm lượng tác nhân thúc đẩy lưu hóa ưu tiên là 0,1 phần theo trọng lượng hoặc nhiều hơn, ưu tiên hơn là 0,3 phần theo trọng lượng hoặc nhiều hơn, và ưu tiên nữa là 0,4 phần theo trọng lượng hoặc nhiều hơn tính trên 100 phần theo trọng lượng thành phần cao su. Giới hạn trên của nó ưu tiên là 5 phần theo trọng lượng hoặc ít hơn, ưu tiên hơn là 3 phần theo trọng lượng hoặc ít hơn, và ưu tiên nữa là 2 phần theo trọng lượng hoặc ít hơn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ mô tả cụ thể hơn bằng các ví dụ. Tuy nhiên sáng chế sẽ không bị giới hạn đến các ví dụ này. Ở đây, các giá trị đặc điểm vật lý là các giá trị thu được bằng các phương pháp đo được mô tả trên đây trừ khi được chỉ định khác.

<Độ nhót kiểu B >

Độ nhót loại B (60 vòng/phút, 20°C) được đo bằng cách sử dụng thiết bị đo độ nhót kiểu TV-10 (được sản xuất bởi TOKI SANGYO CO., LTD).

<Độ nhót của bột giấy>

Độ nhót của bột giấy được đo theo J. TAPPI 44.

<Chiều dài sợi trung bình số học của các sợi nano xenluloza>

Chiều dài sợi được đo từ hình ảnh kính hiển vi nguyên tử (3.000 nm × 3.000 nm) của sợi nano xenluloza được cố định trên mặt cắt mica, và chiều dài sợi trung bình số học được tính toán. Phép đo chiều dài sợi được thực hiện trong giới hạn chiều dài nằm trong khoảng từ 100nm đến 2.000 nm bằng cách sử dụng phần mềm phân tích hình ảnh WinROOF (được sản xuất bởi MITANI CORPORATION).

<Đường kính sợi trung bình số học của các sợi nano xenluloza>

Dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza được chuẩn bị bằng cách pha

loãng các sợi nano xenluloza sao cho nồng độ của nó là 0,001% trọng lượng. Dịch lỏng huyền phù pha loãng này được trải mỏng trên bề mẫu mica và sấy khô bằng cách gia nhiệt ở 50°C để chuẩn bị mẫu để quan sát. Chiều cao mặt cắt của hình ảnh hình dạng được quan sát bằng kính hiển vi nguyên tử (AFM) được đo, và đường kính sợi trung bình số học được tính toán.

<Chiều dài sợi trung bình số học và sự phân bố chiều dài sợi của bột giấy>

Các chiều dài này được đo theo ISO 16065-2 (2014).

<Chuẩn bị vật liệu gỗ>

Các vật liệu gỗ sau được chuẩn bị. Tỷ lệ giữa thành phần có chiều dài sợi là 1,00mm hoặc dài hơn (tỷ lệ sợi dài) được đo theo ISO 16065-2 (2014) khi mỗi nguyên liệu gỗ được tạo thành bột giấy dưới các điều kiện nghiền đặc biệt như sau.

Các điều kiện nghiền đặc biệt:

Điều kiện sản xuất bột giấy gói hàng (kraft) tiến hành với các vỏ bào vật liệu gỗ với lượng kiềm hoạt tính bổ sung 15%, độ sulfua hóa 25%, tỷ lệ dịch lỏng với vật liệu gỗ là 2,5 L/kg, và thông số H 830 (nhiệt độ tối đa là 160°C và, sau khi đạt đến nhiệt độ tối đa, nhiệt độ này vẫn được giữ trong 90 phút)

vật liệu gỗ A: *Eucalyptus camaldulensis* hai năm tuổi, tỷ lệ sợi dài: 8,8%, và tỷ lệ sợi ngắn: 5,5%

vật liệu gỗ B: *Eucalyptus camaldulensis* ba năm tuổi tỷ lệ sợi dài: 17,6%, và tỷ lệ sợi ngắn: 9,6%

vật liệu gỗ C: *Acacia* ba năm tuổi, tỷ lệ sợi dài: 10,1%, và tỷ lệ sợi ngắn: 8,1%

vật liệu gỗ D: vật liệu gỗ cứng hỗn hợp tám năm tuổi, tỷ lệ sợi dài: 28,6%, và tỷ lệ sợi ngắn: 7,1%

[Ví dụ 1]

<Bước (1): Chuẩn bị bột giấy>

Vật liệu gỗ A (*Eucalyptus camaldulensis* hai năm tuổi) được sử dụng. Bột giấy gói hàng chưa được nghiền sơ bộ đã tẩy trắng (mức độ trắng là 85%) (được sản xuất bởi Nippon Paper Industries Co., Ltd.) được chuẩn bị bằng cách nghiền thành bột vỏ bào vật liệu gỗ A làm vật liệu thô dưới các điều kiện tương tự là các điều kiện nghiền đặc biệt. Sự phân bố chiều dài sợi của bột giấy này được minh họa trong FIG. 1. Tỷ lệ sợi dài là 8,8% và tỷ lệ sợi ngắn là 5,5%.

Cho 5 g của bột giấy (khô hoàn toàn) vào 500 ml dung dịch nước trong đó hòa tan 78 mg (0,5 mmol) TEMPO (được sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) và 756 mg (7,35 mmol) natri bromua (được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), và khuấy hỗn hợp thu được này cho tới khi bột giấy được phân tán đồng đều. Cho vào hỗn hợp này, 2,3 mmol natri hypoclorit (được sản xuất bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd., dung dịch nước) được bổ sung ở dạng dung dịch nước. Sau đó, bột giấy được oxy hóa bằng cách bổ sung từ từ natri hypoclorit bằng bơm nạp liệu lỏng sao cho tốc độ bổ sung là 0,23 mmol/phút cho mỗi 1g bột giấy. Sự bổ sung này là liên tục cho tới khi tổng khối lượng bổ sung natri hypoclorit đạt đến 22,5 mmol. Vì pH trong hệ thống này bị giảm trong phản ứng này, pH được điều chỉnh đến 10 bằng cách bổ sung sau đó dung dịch natri hydroxit 3N. Thời gian ngừng giảm pH và hoàn thành sự bổ sung dung dịch natri hydroxit được xác định là điểm kết thúc của phản ứng, và khoảng thời gian từ khi bắt đầu bổ sung (đó là phản ứng oxi hóa bắt đầu và độ giảm pH được quan sát) đến khi hoàn thành bổ sung (đó là phản ứng oxi hóa được hoàn thành và độ giảm pH không được quan sát) dung dịch natri hydroxit được xác định là thời gian phản ứng. Dịch huyền phù chứa bột giấy sau khi lọc phản ứng bằng bình lọc thủy tinh, và bột giấy được lọc này được rửa thích hợp để thu được bột giấy được xử lý oxi hóa có khối lượng các nhóm cacboxy và nhóm tương tự cho mỗi đơn vị glucoza là 1,60 mmol/g.

<bước (2): Tách sợi bột giấy đã được oxy hóa >

500 mL hồ nhão chứa bột giấy được oxy hóa có nồng độ 1% (trọng lượng/thể tích) được xử lý bằng thiết bị làm đồng nhất áp suất siêu cao (20°C, 140 MPa) trong năm lần để thu được dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza được oxy hóa độ nhớt thấp và trong suốt. Trong dịch lỏng huyền phù, các sợi nano xenluloza được oxy hóa có chiều dài sợi trung bình số học là 290 nm và đường kính sợi trung bình số học là 2,9 nm được khuếch tán, và dịch lỏng huyền phù có độ trong suốt là 99,4% và độ nhớt kiểu B là 940 mPa.s.

<Sản xuất chất phụ gia cho chế phẩm cao su >

325 g dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza được oxy hóa có hàm lượng nồng độ chất rắn là 1% thu được trong bước (2), và 100g mủ cao su tự nhiên (tên thương mại: HA Latex, được sản xuất bởi REGITEX Co., Ltd., hàm lượng chất rắn là 65%) được trộn sao cho tỷ lệ theo trọng lượng giữa thành phần cao su và các sợi nano xenluloza được cải biến là 100:5, và khuấy hỗn hợp thu được bằng Thiết bị trộn đồng nhất TK (8.000 vòng/phút) trong 60 phút. Dịch lỏng huyền phù này được sấy khô trong lò sấy ở 70°C trong 10 giờ thu được chất phụ gia cho chế phẩm cao su.

Cho 3,5g lưu huỳnh, 0,7g tác nhân thúc đẩy lưu hóa (BBS, N-t-butyl-2-benzothiazol sulfenamid), 6g kẽm oxit, và 0,5 g axit stearic vào 100g chất phụ gia cho chế phẩm cao su này. Nhào trộn hỗn hợp thu được này bằng con lăn mở (được sản xuất bởi KANSAI ROLL Co., Ltd.) ở 30°C trong 10 phút thu được tấm mỏng chế phẩm cao su không lưu hóa.

Tấm mỏng này được kẹp với thuốc nhuộm và lưu hóa ép ở 150°C trong 10 phút thu được tấm chế phẩm cao su lưu hóa có độ dày 2 mm. Tấm mỏng này được cắt thành mẫu thử nghiệm có hình dạng xác định trước, và độ bền chống phá hủy chỉ định sức căng là một trong những đặc điểm gia cố được đo theo JIS K 6251 "Rubber, vulcanized or thermoplastics-Determination of tensile stress-

strain properties". Vì giá trị này trở nên cao hơn, chế phẩm cao su lưu hóa này được gia cố tốt hơn, cho thấy cao su này là vượt trội hơn về độ bền cơ học.

[Ví dụ 2]

Vật liệu gỗ B (*Eucalyptus camaldulensis* ba năm tuổi) được sử dụng. Dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza thu được bằng phương pháp tương tự như trong ví dụ 1 ngoại trừ là bột giấy (tỷ lệ sợi dài là 17,6%, tỷ lệ sợi ngắn là 9,6%, độ nhớt bột giấy là 8,8 mPa.s, và khối lượng các nhóm cacboxy và nhóm tương tự là 1,64 mmol/g; được sản xuất bởi Nippon Paper Industries Co., Ltd.) được điều chế bằng cách nghiền các vỏ bào vật liệu gỗ dưới các điều kiện tương tự như các điều kiện nghiền đặc biệt được sử dụng. Do đó, thu được dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza được oxi hóa độ nhớt thấp và trong suốt. Trong dịch lỏng huyền phù, các sợi nano xenluloza oxi hóa có chiều dài sợi trung bình số học là 350 nm và đường kính sợi trung bình số học là 3,7 nm được khuếch tán, và dịch lỏng huyền phù có độ trong suốt là 99,1% và độ nhớt kiểu B là 1.250 mPa.s. Chất phụ gia cho chế phẩm cao su được điều chế theo phương pháp tương tự như trong ví dụ 1 với dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza được oxi hóa này, và sau đó tấm mỏng chế phẩm cao su được lưu hóa này được tạo ra để đo độ bền chống phá hủy.

[Ví dụ 3]

Vật liệu gỗ C (*Acacia* ba năm tuổi) được sử dụng. Dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza thu được theo phương pháp tương tự như trong ví dụ 1 ngoại trừ là bột giấy (tỷ lệ sợi dài là 10,1%, tỷ lệ sợi ngắn là 8,1%, độ nhớt bột giấy là 5,0 mPa.s, và khối lượng các nhóm cacboxy và nhóm tương tự là 1,55 mmol/g; được sản xuất bởi Nippon Paper Industries Co., Ltd.) được điều chế bằng cách nghiền các vỏ bào vật liệu gỗ dưới các điều kiện tương tự như các điều kiện nghiền đặc biệt được sử dụng. Do đó, thu được dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza được oxi hóa độ nhớt thấp và trong suốt. Trong dịch lỏng huyền phù, các sợi nano xenluloza oxi hóa có chiều dài sợi trung bình số học là 400 nm và

đường kính sợi trung bình số học là 4,0 nm được phân tán, và dịch lỏng huyền phù có độ trong suốt là 98,7% và độ nhớt kiểu B là 1.300 mPa·s. Chất phụ gia cho chế phẩm cao su được điều chế theo phương pháp tương tự như trong ví dụ 1 bằng dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza được oxi hóa này, và sau đó tấm mỏng chế phẩm cao su được lưu hóa này được tạo ra để đo độ bền chống phá hủy.

[Ví dụ 4]

Tương tự như ví dụ 1, bột giấy gói hàng (kraft) chưa được nghiền sơ bộ đã tẩy trắng (độ trắng là 85%) (tỷ lệ sợi dài là 8,8%, tỷ lệ sợi ngắn là 5,5%, và độ nhớt bột giấy là 4,6 mPa·s) (được sản xuất bởi Nippon Paper Industries Co., Ltd.) được điều chế.

Nạp vào trong máy khuấy có khả năng trộn bột giấy, 200g trọng lượng khô bột giấy gói hàng (kraft) chưa được nghiền sơ bộ đã tẩy trắng trên đây và 111g trọng lượng khô (2,25 lần số mol cho mỗi gốc glucoza khan của nguyên liệu khởi đầu) natri hydroxit, và bổ sung nước sao cho hàm lượng chất rắn bột giấy là 20% (trọng lượng/thể tích). Sau đó, sau khi khuấy hỗn hợp thu được ở 30°C trong 30 phút, 216g (dưới dạng thành phần hoạt tính, 1,5 lần dưới dạng mol cho mỗi gốc glucoza của bột giấy) natri monocloaxetat được bổ sung. Sau khi khuấy hỗn hợp thu được trong 30 phút, gia tăng nhiệt độ đến 70°C và khuấy hỗn hợp này trong 1 giờ. Sau đó, sản phẩm phản ứng được lấy ra, trung hòa, và rửa để thu được bột giấy được cacboxymetyl hóa có mức độ thay thế bằng nhóm cacboxymetyl cho mỗi đơn vị glucoza là 0,26. Sản phẩm này được pha loãng bằng nước để cho hàm lượng chất rắn là 1%, và hỗn hợp được pha loãng được xử lý trong năm phút bằng thiết bị làm đồng nhất áp suất cao ở 20°C và áp suất là 150 MPa thu được dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza được cacboxymetyl hóa độ nhớt thấp. Trong dịch lỏng huyền phù, các sợi nano xenluloza được cacboxymetyl hóa có chiều dài sợi trung bình số học là 470 nm và đường kính sợi trung bình số học là 5,1 nm được phân tán và dịch lỏng

huyền phù có độ trong suốt là 49,6% và độ nhớt kiểu B là 1.500 mPa.s. Chất phụ gia cho chế phẩm cao su được điều chế theo phương pháp tương tự như trong ví dụ 1 với dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza được cacboxymetyl hóa, và sau đó tẩm mỏng chế phẩm cao su được lưu hóa này được tạo ra để đo độ bền chống phá hủy.

[Ví dụ so sánh 1]

Vật liệu gỗ D (vật liệu gỗ cứng trộn lẫn tám năm tuổi) được sử dụng. Dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza thu được theo phương pháp tương tự như trong ví dụ 1 ngoại trừ bột giấy (tỷ lệ sợi dài là 28,6%, tỷ lệ sợi ngắn là 7,1%, độ nhớt bột giấy là 14,5 mPa.s, và khối lượng các nhóm cacboxy và nhóm tương tự là 1,30 mmol/g; được sản xuất bởi Nippon Paper Industries Co., Ltd.) được điều chế bằng cách nghiền các vỏ bào vật liệu gỗ dưới các điều kiện tương tự như các điều kiện nghiền đặc biệt được sử dụng. Do đó, thu được dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza được oxi hóa có độ trong suốt thấp và độ nhớt cao. Trong dịch lỏng huyền phù, các sợi nano xenluloza oxi hóa có chiều dài sợi trung bình số học là 560 nm và đường kính sợi trung bình số học là 5,5 nm được phân tán, và dịch lỏng huyền phù có độ trong suốt là 78,2% và độ nhớt kiểu B là 1.500 mPa.s. Chất phụ gia cho chế phẩm cao su được điều chế theo phương pháp tương tự như trong ví dụ 1 bằng dịch lỏng huyền phù sợi nano xenluloza được oxi hóa này, và sau đó tẩm mỏng chế phẩm cao su được lưu hóa này được tạo ra để đo độ bền chống phá hủy.

Kết quả của các ví dụ và ví dụ so sánh được liệt kê trong bảng 1. Độ bền chống phá hủy trong các ví dụ được cải thiện so với độ bền chống phá hủy trong ví dụ so sánh. Điều này cho thấy rằng các tấm chế phẩm cao su lưu hóa của các ví dụ là vượt trội hơn về độ bền.

[Bảng 1]

Vật liệu gỗ	Đơn vị tính	Ví dụ so sánh 1			
		Ví dụ 1 vật liệu gỗ A	Ví dụ 2 vật liệu gỗ B	Ví dụ 3 vật liệu gỗ C	Ví dụ 4 vật liệu gỗ A D
Giống cây		<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	<i>Acacia</i>	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>
Tuổi cây khi chặt	(năm)	2	3	3	2
Bột gỗ A thu được dưới điều kiện nghiền đặc biệt	(%)	8,8	17,6	10,1	8,8
	(mm)	0,534	0,554	0,530	0,534
	(%)	5,5	9,6	8,1	5,5
Bột gỗ nguyên liệu thô	(%)	8,8	17,6	10,1	8,8
Bột giấy B thu được ở bước (1)	(mm)	0,534	0,554	0,530	0,534
	(mPa·s)	4,6	8,8	5,0	4,6
	(%)	5,5	9,6	8,1	5,5
Xử lý trước khi tách sợi		N/A	N/A	N/A	N/A
					N/A

Sợi nano	Chiều dài sợi trung bình số học	(nm)	290	350	400	470	560
	Đường kính sợi trung bình số học	(nm)	2,9	3,7	4,0	5,1	5,5
	Độ trong suốt	(%)	99,4	99,1	98,7	49,6	78,2
	Độ nhớt kiểu B	(mPa·s)	940	1250	1300	1500	1500
Chế phẩm cao su	Độ bền chống phá hủy	(MPa)	24,6	24,2	23,7	23,9	19,3

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp sản xuất chất phụ gia (masterbatch) cho chế phẩm cao su, phương pháp này bao gồm:

bước (1) chuẩn bị bột gỗ sử dụng vật liệu gỗ làm nguyên liệu, trong đó vật liệu gỗ này, có thể dùng để tạo bột, có sự phân bố chiều dài sợi trong đó tỷ lệ thành phần có chiều dài sợi là 1,00 mm hoặc lớn hơn được đo theo tiêu chuẩn ISO 16065-2 là 20% hoặc nhỏ hơn ở thời điểm nghiền nhão vật liệu gỗ dưới các điều kiện sản xuất bột giấy gói hàng (kraft) gồm lượng kiềm hoạt tính bổ sung là 15%, độ sulfua hóa là 25%, tỷ lệ dịch lỏng với vật liệu gỗ là 2,5 L/kg, và thông số H là 830;

bước (2) thu sợi nano xenluloza có chiều dài sợi trung bình số học là 500 nm hoặc nhỏ hơn và đường kính sợi trung bình số học là 100 nm hoặc nhỏ hơn bằng cách tách sợi bột gỗ; và

bước (3) trộn sợi nano xenluloza và thành phần cao su.

2. Phương pháp sản xuất theo điểm 1,

trong đó vật liệu gỗ là vật liệu gỗ có khả năng thu được bột giấy trong đó tỷ lệ thành phần có chiều dài sợi là 0,20mm hoặc ngắn hơn là 20% hoặc nhỏ hơn theo phân bố chiều dài sợi ở thời điểm nghiền nhão vật liệu gỗ dưới các điều kiện sản xuất bột giấy gói hàng.

3. Phương pháp sản xuất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó phương pháp này còn bao gồm:

bước làm biến tính anion bột giấy sau bước (1) và trước bước (2).

4. Phương pháp sản xuất theo điểm 3, trong đó:

sợi nano xenluloza là sợi nano xenluloza đã được oxy hóa, và

hàm lượng nhóm cacboxy và nhóm tương tự là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0 mmol/g tính theo khối lượng sợi nano xenluloza khô hoàn toàn.

5. Phương pháp sản xuất theo điểm 3, trong đó:

sợi nano xenluloza là sợi nano xenluloza đã được cacboxymetyl hóa, và

mức độ thay thế bằng nhóm cacboxymetyl cho mỗi đơn vị glucoza của sợi nano xenluloza nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,50.

6. Chất phụ gia (masterbatch) cho chế phẩm cao su được sản xuất bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5.

7. Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su bao gồm:

bước sản xuất chất phụ gia (masterbatch) cho chế phẩm cao su bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5; và

bước tạo ra chế phẩm cao su bằng cách nhào trộn chất phụ gia cho chế phẩm cao su thu được với thành phần cao su.

8. Chế phẩm cao su được sản xuất bằng phương pháp theo điểm 7.

Fig.1

