



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0037445

(51)⁷ C08B 15/06; C08B 11/14; C08L 21/00; (13) B
C08K 3/06; C08L 1/02; B60C 1/00

-
- (21) 1-2019-00051 (22) 05/07/2017
(86) PCT/JP2017/024708 05/07/2017 (87) WO/2018/008700 A1 11/01/2018
(30) 2016-135313 07/07/2016 JP
(45) 27/11/2023 428 (43) 25/04/2019 373A
(73) Nippon Paper Industries Co., Ltd. (JP)
4-1, Oji 1-chome, Kita-ku, Tokyo 114-0002, Japan
(72) Kotaro ITO (JP); Shinichi ONOGI (JP); Yusuke YASUKAWA (JP); Masahiro MORITA (JP).
(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Thảo Thọ Quyền (INVENCO.,LTD)
-

(54) SỢI NANO XENLULOZA CẢI BIẾN, CHẾ PHẨM CAO SU CHỨA SỢI NÀY VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT SỢI VÀ CHẾ PHẨM CAO SU NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm cao su có sự gia cố và độ bền mỏi đủ ngay cả khi sức căng lớn được áp dụng lên đó, và sáng chế đề cập đến sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể trong đó ít nhất một phần của chúng có ít nhất bất kỳ một trong số phân tử thể có công thức (a): $-\text{CONH}-\text{R}^1$ và phân tử thể có công thức (b): $-\text{COO}-\text{R}^1$ (trong Công thức (a) và (b), R^1 độc lập là C_{3-30} hydrocacbon có ít nhất một liên kết không no), chế phẩm cao su chứa sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể này và phương pháp sản xuất sợi nano xenluloza và chế phẩm chứa sợi này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể, chế phẩm cao su chứa sợi nano này, và phương pháp sản xuất sợi và chế phẩm cao su này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Gần đây, có nhiều kỹ thuật đã biết để cải thiện nhiều loại độ bền trong chế phẩm cao su, như độ bền kéo, bằng cách trộn nguyên liệu được tạo ra bằng cách phá vỡ thành sợi các sợi thực vật xuống mức độ nano mét, được gọi là sợi nano xenluloza, vào chế phẩm cao su.

Ví dụ, Tài liệu sáng chế 1 mô tả chất phụ gia ngành cao su cao su/sợi ngắn thu được bằng cách khuấy và trộn các sợi ngắn có đường kính trung bình nhỏ hơn $0,5\mu\text{m}$ và latec cao su, trong đó xenluloza được đưa ra làm ví dụ về các sợi ngắn. Theo tài liệu này, các sợi ngắn có đường kính sợi trung bình nhỏ hơn $0,5\mu\text{m}$ được tạo sợi nhỏ trong nước trước để tạo ra hệ phân tán, hệ phân tán được trộn với latec cao su, và sau đó phân thu được được làm khô. Do đó, các sợi ngắn được phân tán đồng đều trong cao su. Bằng cách sử dụng chất phụ gia ngành cao su cao su/sợi ngắn này, thì có thể thu được chế phẩm cao su có sự cân bằng tốt giữa sự gia cố cao su và độ bền mỏi.

JP2014125607 bộc lộ chế phẩm cao su chứa sợi nano xenluloza chứa nhóm carboxy có công thức $-\text{CONH-R1}$, với $\text{R1} =$ nhóm hydrocarbon no hoặc không no C1-6, ưu tiên là no; chỉ các nhóm no được bộc lộ cụ thể và được nêu ví dụ.

Tài liệu tình trạng kỹ thuật

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP-A-2006-206864

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế

Ở chế phẩm cao su trong Tài liệu sáng chế 1, các sợi ngắn và thành phần cao su được cho là được liên kết bởi các lực liên phân tử. Tuy nhiên, các lực liên phân tử liên kết tương đối yếu trong số các loại liên kết. Do đó, khi sức căng lớn được áp dụng cho chế phẩm cao su này, có thể xảy ra trường hợp là các liên kết bị đứt gãy để tạo ra các

khoảng cách giữa các sợi ngắn và thành phần cao su. Do đó, sự gia cố cao su và độ bền mỗi đủ không thể đạt được.

Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm cao su có sự gia cố cao su và độ bền mỗi đủ ngay cả khi phải chịu một sức căng lớn.

Phương pháp giải quyết vấn đề

Để giải quyết vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu tỉ mỉ. Cụ thể hơn, nhóm carboxy hoặc nhóm chứa nhóm carboxy được đưa vào sợi nano xenluloza, và phần tử thể chứa nhóm hydrocacbon có liên kết không no còn được đưa vào nhóm carboxy của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy thu được. Đã phát hiện ra rằng, khi sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể thu được như vậy được kết hợp với thành phần cao su, thì có thể thực hiện phản ứng tạo liên kết ngang với chất tạo liên kết ngang như lưu huỳnh bằng cách loại hydro khỏi C-H của α -metyl hoặc α -metylen nằm gần kề với các liên kết không no của chúng.

Cụ thể, sáng chế đề xuất phần sau đây.

[1] Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể, trong đó ít nhất một phần của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy bao gồm ít nhất một phần tử thể bất kỳ trong số phần tử thể có công thức (a) và phần tử thể có công thức (b) dưới đây:

Công thức (a): $-\text{CONH}-\text{R}^1$

Công thức (b): $-\text{COO}-\text{R}^1$

trong Công thức (a) và (b), R^1 của công thức (a) là C3 -30 hydrocarbon được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hexenyl, nhóm dodecenyl, nhóm octadecenyl, nhóm octadecadienyl, nhóm octadecatrienyl, nhóm allyl, nhóm propenyl, nhóm undecenyl, nhóm hexadecenyl, nhóm eicosatetraenyl, nhóm docosenyl, nhóm tetrametylhexasadecenyl, nhóm dimetyloctenyl, và nhóm dimetyloctadienyl, và R^1 của công thức (b) là C3 -30 hydrocarbon có ít nhất một liên kết không no.

[2] Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể theo mục [1], trong đó sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy là sợi nano xenluloza được oxy hóa hoặc sợi nano xenluloza được carboxymetyl hóa.

[3] Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể theo mục [2], trong đó hàm lượng nhóm carboxy của sợi nano xenluloza được oxy hóa nằm trong khoảng

từ 0,6 mmol/g đến 2,0 mmol/g theo khối lượng khô hoàn toàn của sợi nano xenluloza được oxy hóa.

[4] Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể theo mục [2], trong đó mức độ thể bằng nhóm carboxymetyl cho mỗi đơn vị glucoza của sợi nano xenluloza được carboxymetyl hóa nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,50.

[5] Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [4], trong đó sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể là ít nhất bất kỳ một trong số sản phẩm amit hóa và sản phẩm este hóa của ít nhất bất kỳ một trong số amin béo không no cũng như rượu béo không no và sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy.

[6] Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể theo mục [5], trong đó tỷ lệ phản ứng của amin béo không no và rượu béo không no là 10% hoặc lớn hơn.

[7] Phương pháp sản xuất sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể, phương pháp này bao gồm các bước: đưa ít nhất một phần tử thể bất kỳ được chọn từ nhóm gồm có phần tử thể có công thức (a) và phần tử thể có công thức (b) dưới đây vào ít nhất một phần của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy; và thực hiện sự ngưng tụ loại nước trong nước:

Công thức (a): $-\text{CONH}-\text{R}^1$

Công thức (b): $-\text{COO}-\text{R}^1$

trong công thức (a) và (b), R^1 của công thức (a) là C3 -30 hydrocarbon được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hexenyl, nhóm dodecenyl, nhóm octadecenyl, nhóm octadecadienyl, nhóm octadecatienyl, nhóm allyl, nhóm propenyl, nhóm undecenyl, nhóm hexadecenyl, nhóm eicosatetraenyl, nhóm docosenyl, nhóm tetramethylhexadecenyl, nhóm dimetyloctenyl, và nhóm dimetyloctadienyl, và R^1 của công thức (b) là C3 -30 hydrocarbon có ít nhất một liên kết không no.

[8] Phương pháp sản xuất theo mục [7], trong đó sự ngưng tụ loại nước được thực hiện bằng cách sử dụng ít nhất một chất ngưng tụ loại nước được chọn từ nhóm gồm có 1-etyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide, hydroclorua của chúng, và 4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium clorua n-hydrat.

[9] Phương pháp sản xuất theo mục [7] hoặc [8], trong đó việc đưa ít nhất một phần tử thể được chọn từ nhóm gồm có phần tử thể có công thức (a) và phần tử thể có công

thức (b) được thực hiện bằng cách đưa ít nhất bất kỳ một trong số amin béo không no và rượu béo không no vào sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy.

[10] Phương pháp sản xuất theo mục [9], trong đó tỷ lệ phản ứng của amin béo không no và rượu béo không no là 10% hoặc lớn hơn.

[11] Phương pháp sản xuất tạo ra chế phẩm cao su, phương pháp này bao gồm: bước sản xuất sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể bằng phương pháp sản xuất theo mục bất kỳ trong số các mục từ [7] đến [10]; và bước thực hiện sự lưu hóa sau khi ngưng tụ loại nước.

[12] Chế phẩm cao su bao gồm: sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [6]; và thành phần cao su.

[13] Chế phẩm cao su theo mục [12], trong đó chế phẩm này còn chứa lưu huỳnh.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Sáng chế đề xuất chế phẩm cao su có sự gia cố và độ bền mỗi đủ ngay cả khi phải chịu sức căng lớn.

Lý do có thể có để giải thích cho việc tại sao chế phẩm cao su theo sáng chế đạt được các hiệu quả như vậy, mặc dù không rõ ràng, là như sau. Vì sợi nano xenluloza cải biến và thành phần cao su được liên kết mạnh về mặt hóa học bởi các liên kết cộng hóa trị thông qua lưu huỳnh, các liên kết này khó bị phá vỡ ngay cả khi chế phẩm cao su phải chịu một sức căng lớn. Điều này được cho là cải thiện độ bền của chế phẩm cao su.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy

Sợi nano xenluloza cải biến là sợi mịn thu được từ nguyên liệu thô xenluloza thông qua việc cải biến và phá vỡ thành sợi. Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy có nghĩa là sợi nano xenluloza cải biến có ít nhất một nhóm carboxy. Nhóm carboxy có thể được liên kết với mạch chính xenluloza, hoặc nhóm chứa nhóm carboxy (các ví dụ: nhóm carboxyalkyl như nhóm carboxymetyl; nhóm carboxylat; nhóm vậhyt) có thể được liên kết.

Nguyên liệu thô xenluloza

Nguồn gốc của nguyên liệu thô xenluloza không bị giới hạn cụ thể, và, ví dụ, thực vật (ví dụ, gỗ, tre, cây gai dầu, cây đay, cây dâm bụt Đông ấn Độ, phần còn lại từ

đất nông nghiệp, vải, bột giấy (bột giấy bìa chưa được tẩy trắng gỗ mềm (NUKP-softwood unbleached kraft pulp), bột giấy bìa được tẩy trắng gỗ mềm (NBKP-softwood bleached kraft pulp), bột giấy bìa chưa được tẩy trắng gỗ cứng (LUKP-hardwood unbleached kraft pulp), bột giấy bìa được tẩy trắng gỗ cứng (LBKP-hardwood bleached kraft pulp), bột giấy sulfite chưa được tẩy trắng gỗ mềm (NUSP-softwood unbleached sulfite pulp), bột giấy sulfite được tẩy trắng gỗ mềm (NBSP-softwood bleached sulfite pulp), bột giấy cơ nhiệt (TMP- thermomechanical pulp), bột giấy tái chế, giấy đã sử dụng, và các loại tương tự), động vật (ví dụ, lớp hải tiêu), tảo, vi sinh vật (ví dụ, vi khuẩn axit axetic (*Axetobacter*)), và các sản phẩm từ vi trùng. Nguyên liệu thô xenluloza được sử dụng theo sáng chế có thể là bất kỳ một trong số chúng hoặc dạng kết hợp của hai hoặc nhiều. Nguyên liệu thô xenluloza tốt hơn là nguyên liệu thô xenluloza có nguồn gốc từ thực vật hoặc có nguồn gốc từ vi sinh vật (ví dụ, sợi xenluloza), và tốt hơn nữa là nguyên liệu thô xenluloza có nguồn gốc từ thực vật (ví dụ, sợi xenluloza).

Đường kính sợi trung bình số của nguyên liệu thô xenluloza không bị giới hạn cụ thể, và, trong trường hợp của bột giấy bìa gỗ mềm và bột giấy bìa gỗ cứng mà là bột giấy thông thường, với bột giấy bìa gỗ mềm là khoảng từ 30 đến 60 μ m và với bột giấy bìa gỗ cứng là khoảng từ 10 đến 30 μ m, lần lượt. Trong trường hợp của các bột giấy khác được đưa vào tinh chế thông thường, đường kính sợi trung bình số của chúng là khoảng 50 μ m. Ví dụ, trong trường hợp của các bột giấy thu được bằng cách tinh chế các nguyên liệu thô có kích cỡ vài centimet như vụn gỗ, ưu tiên là điều chỉnh đường kính sợi trung bình số của chúng đến khoảng 50 μ m bằng cách xử lý cơ học bằng máy nghiền như máy tinh chế và máy đập.

Đường kính sợi trung bình

Đường kính sợi trung bình của sợi nano xenluloza cải biến tốt hơn là 2nm hoặc lớn hơn hoặc 500nm hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4 đến 300nm. Đường kính sợi trung bình và chiều dài sợi trung bình của sợi nano xenluloza có thể thu được bằng cách quan sát mỗi sợi bằng cách sử dụng kính hiển vi lực nguyên tử (AFM-atomic force microscope) hoặc kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM-transmission electron microscope), xác định mỗi đường kính sợi cũng như mỗi chiều dài sợi, và sau đó lấy trung bình các đường kính sợi được xác định cũng như các chiều

dài sợi, lần lượt.

Tỷ lệ chiều dài với đường kính trung bình

Tỷ lệ chiều dài với đường kính trung bình của sợi nano xenluloza cải biến thường là 10 hoặc lớn hơn. Giới hạn trên không bị giới hạn cụ thể, và thường là 1000 hoặc nhỏ hơn. Tỷ lệ chiều dài với đường kính trung bình có thể được tính bằng phương trình sau đây:

Tỷ lệ chiều dài với đường kính = Chiều dài sợi trung bình/Đường kính sợi trung bình.

Đưa vào phân tử thể chứa nhóm carboxy

Phương pháp sản xuất sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy không bị giới hạn cụ thể, và ví dụ là phương pháp cải biến trong đó nhóm carboxy hoặc phân tử thể chứa nhóm carboxy được đưa vào trong khi cải biến nguyên liệu thô xenluloza. Phương pháp cải biến không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ của chúng bao gồm oxy hóa, ete hóa, phosphoryl hóa, este hóa, ghép silan, flo hóa, và cation hóa. Trong số các phương pháp này, oxy hóa và carboxymetyl hóa được ưu tiên.

Oxy hóa

Lượng nhóm carboxy tốt hơn là 0,5 mmol/g hoặc lớn hơn hoặc 0,6 mmol/g hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 0,8 mmol/g hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 1,0 mmol/g hoặc lớn hơn, đối với khối lượng khô hoàn toàn của sợi nano xenluloza được chứa trong sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy (sợi nano xenluloza được oxy hóa) thu được bằng cách cải biến nguyên liệu thô xenluloza bằng cách oxy hóa. Giới hạn trên tốt hơn là 3,0 mmol/g hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 2,5 mmol/g hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 2,0 mmol/g hoặc nhỏ hơn. Do đó, từ 0,5 mmol/g đến 3,0 mmol/g hoặc 0,6 mmol/g đến 3,0 mmol/g được ưu tiên, từ 0,8 mmol/g đến 2,5 mmol/g hoặc từ 0,6 mmol/g đến 2,5 mmol/g được ưu tiên hơn, và từ 1,0 mmol/g đến 2,0 mmol/g hoặc từ 0,6 mmol/g đến 2,0 mmol/g được ưu tiên hơn nữa.

Phương pháp oxy hóa không bị giới hạn cụ thể, và ví dụ về phương pháp này là oxy hóa trong nước bằng cách sử dụng chất oxy hóa với sự có mặt của hợp chất N-oxyl và hợp chất được chọn từ nhóm gồm có bromua, iodua, hoặc hỗn hợp của chúng. Theo phương pháp này, nhóm hydroxy chính ở vị trí C6 của vòng glucopyranoza trên bề mặt xenluloza được oxy hóa chọn lọc để tạo ra nhóm được chọn từ nhóm gồm có

nhóm vàehyt, nhóm carboxy, và nhóm carboxylat. Nồng độ của nguyên liệu thô xenluloza trong quá trình phản ứng không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là 5% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn.

Hợp chất N-oxyl chỉ hợp chất có khả năng tạo các gốc nitroxyl. Ví dụ về hợp chất N-oxyl là 2,2,6,6-tetrametylpiperidin 1-oxyl (TEMPO). Hợp chất bất kỳ mà thúc đẩy phản ứng oxy hóa dự kiến có thể được sử dụng làm hợp chất N-oxyl.

Lượng hợp chất N-oxyl cần được sử dụng không bị giới hạn cụ thể miễn là nó là lượng xúc tác có khả năng oxy hóa xenluloza đóng vai trò làm nguyên liệu thô. Ví dụ, lượng này tốt hơn là 0,01 mmol hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,02 mmol hoặc lớn hơn, đối với 1g của xenluloza khô hoàn toàn. Giới hạn trên tốt hơn là 10 mmol hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 1 mmol hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 0,5 mmol hoặc nhỏ hơn. Do đó, lượng hợp chất N-oxyl cần được sử dụng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10 mmol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1 mmol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,5 mmol, đối với 1g của xenluloza khô hoàn toàn.

Bromua là hợp chất chứa brom, và các ví dụ về chúng bao gồm các bromua kim loại kiềm có khả năng bị ion hóa bởi sự phân ly trong nước, như natri bromua. Iodua là hợp chất chứa iot, và các ví dụ về chúng bao gồm các iodua kim loại kiềm. Lượng bromua hoặc iodua cần được sử dụng có thể được chọn trong khoảng mà có thể thúc đẩy phản ứng oxy hóa. Tổng lượng của bromua và iodua tốt hơn là 0,1 mmol hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,5 mmol hoặc lớn hơn, đối với 1g của xenluloza khô hoàn toàn. Giới hạn trên tốt hơn là 100 mmol hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 10 mmol hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 5 mmol hoặc nhỏ hơn. Do đó, tổng lượng của bromua và iodua tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 100 mmol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 mmol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 mmol, đối với 1g xenluloza khô hoàn toàn.

Chất oxy hóa không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về chúng bao gồm halogen, axit hypohalous, axit halous, axit perhalic hoặc các muối của chúng, halogen oxit, và peroxit. Trong số các chất này, axit hypohalous hoặc các muối của chúng được ưu tiên, axit hypoclorơ hoặc các muối của chúng được ưu tiên hơn, và natri hypoclorit được ưu tiên hơn nữa, bởi vì chúng có chi phí thấp và ít tải trọng môi trường. Lượng chất oxy

hóa cần được sử dụng tốt hơn là 0,5 mmol hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 1 mmol hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 3 mmol hoặc lớn hơn, đối với 1g của xenluloza khô hoàn toàn. Giới hạn trên tốt hơn là 500 mmol hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 50 mmol hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 25 mmol hoặc nhỏ hơn. Do đó, lượng chất oxy hóa cần được sử dụng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 500 mmol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50 mmol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 25 mmol, và còn tốt hơn nữa là từ 3 đến 10 mmol, đối với 1g của xenluloza khô hoàn toàn. Khi hợp chất N-oxyl được sử dụng, lượng chất oxy hóa cần được sử dụng tốt hơn là 1 mol hoặc lớn hơn, đối với 1 mol hợp chất N-oxyl. Giới hạn trên tốt hơn là 40 mol. Do đó, lượng chất oxy hóa cần được sử dụng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 40 mol, đối với 1 mol hợp chất N-oxyl.

Các điều kiện trong phản ứng oxy hóa, như độ pH và nhiệt độ, không bị giới hạn cụ thể. Thông thường, phản ứng diễn ra hiệu quả trong điều kiện tương đối ôn hòa. Nhiệt độ phản ứng tốt hơn là 4°C hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 15°C hoặc cao hơn. Giới hạn trên tốt hơn là 40°C hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 30°C hoặc thấp hơn. Do đó, nhiệt độ phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4 đến 40°C, và có thể là khoảng từ 15 đến 30°C, tức là, nhiệt độ trong phòng. Độ pH của dung dịch phản ứng tốt hơn là 8 hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 10 hoặc lớn hơn. Giới hạn trên tốt hơn là 12 hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 11 hoặc nhỏ hơn. Do đó, độ pH của dung dịch phản ứng tốt hơn là từ 8 đến 12, và tốt hơn nữa là từ 10 đến 11. Các nhóm carboxy thường được tạo ra trong xenluloza khi phản ứng oxy hóa tiếp diễn, và do đó độ pH của dung dịch phản ứng có xu hướng giảm xuống. Theo đó, ưu tiên là giữ độ pH của dung dịch phản ứng nằm trong khoảng nêu trên bằng cách bổ sung dung dịch kiềm như natri hydroxit chứa nước để cho phản ứng oxy hóa tiếp diễn hiệu quả. Môi trường phản ứng trong quá trình oxy hóa tốt hơn là nước bởi vì nó dễ xử lý và khó gây các phản ứng phụ.

Thời gian phản ứng trong phản ứng oxy hóa có thể được thiết lập phù hợp theo mức độ của tiến trình oxy hóa, thường là 0,5 giờ hoặc lâu hơn. Giới hạn trên thường là 6 giờ hoặc ngắn hơn, tốt hơn là 4 giờ hoặc ngắn hơn. Do đó, thời gian phản ứng trong quá trình oxy hóa thường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 6 giờ, ví dụ, khoảng từ 0,5 đến 4 giờ.

Việc oxy hóa có thể được thực hiện trong các phản ứng theo hai hoặc nhiều giai

đoạn. Ví dụ, xenluloza được oxy hóa thu được bằng cách lọc sau khi kết thúc phản ứng ở giai đoạn thứ nhất có thể được oxy hóa trở lại trong điều kiện phản ứng giống hoặc khác nhau. Nhờ đó, xenluloza có thể được oxy hóa hiệu quả mà không cần kim hãm phản ứng oxy hóa bằng natri clorua được tạo ra ở dạng sản phẩm phụ ở phản ứng trong giai đoạn thứ nhất.

Ví dụ khác về phương pháp carboxylat hóa (oxy hóa) là phương pháp oxy hóa bằng cách xử lý ôzôn hóa. Trong phản ứng oxy hóa này, các nhóm hydroxy ít nhất ở các vị trí thứ 2 và 6 của vòng glucopyranoza được oxy hóa, và mạch xenluloza bị phá vỡ. Việc xử lý ôzôn hóa thường được thực hiện bằng cách mang nguyên liệu thô xenluloza vào tiếp xúc với khí chứa ôzôn. Nồng độ ôzôn trong khí tốt hơn là 50 g/m^3 hoặc lớn hơn. Giới hạn trên tốt hơn là 250 g/m^3 hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 220 g/m^3 hoặc nhỏ hơn. Do đó, nồng độ ôzôn trong khí tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 250 g/m^3 , và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 220 g/m^3 . Lượng ôzôn cần được bổ sung tốt hơn là $0,1$ phần theo khối lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 5 phần theo khối lượng hoặc lớn hơn, đối với 100 phần theo khối lượng của hàm lượng rắn của nguyên liệu thô xenluloza. Giới hạn trên thường là 30 phần theo khối lượng hoặc nhỏ hơn. Do đó, lượng ôzôn cần được bổ sung tốt hơn là nằm trong khoảng từ $0,1$ đến 30 phần theo khối lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 30 phần theo khối lượng, đối với 100 phần theo khối lượng của hàm lượng rắn của nguyên liệu thô xenluloza. Nhiệt độ xử lý ôzôn hóa thường là 0°C hoặc cao hơn, và tốt hơn là 20°C hoặc cao hơn. Giới hạn trên thường là 50°C hoặc thấp hơn. Do đó, nhiệt độ xử lý ôzôn hóa tốt hơn là 0 đến 50°C , và tốt hơn nữa là 20 đến 50°C . Thời gian xử lý ôzôn hóa thường là 1 phút hoặc lâu hơn, và tốt hơn là 30 phút hoặc lâu hơn. Giới hạn trên thường là 360 phút hoặc ngắn hơn. Do đó, thời gian xử lý ôzôn hóa nằm trong khoảng từ 1 đến 360 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 360 phút. Khi các điều kiện xử lý ôzôn hóa được thiết lập nằm trong các khoảng này, thì có thể tránh xenluloza khỏi bị oxy hóa quá mức và bị phân hủy. Do đó, hiệu suất xenluloza được oxy hóa có thể được thỏa mãn.

Việc xử lý sau oxy hóa có thể được thực hiện với phần thu được thu được sau việc xử lý ôzôn hóa bằng cách sử dụng chất oxy hóa. Chất oxy hóa được sử dụng trong việc xử lý oxy hóa sau không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về chúng bao gồm các

hợp chất clo như clo dioxit và natri clorit; ôxy, hydro peroxit, axit persulfuric, và axit peraxetic. Ví dụ về phương pháp xử lý oxy hóa sau là hòa tan các chất oxy hóa này trong nước hoặc dung môi hữu cơ phân cực như rượu để tạo ra dung dịch của chất oxy hóa, sau đó là ngâm nguyên liệu thô xenluloza trong đó.

Lượng nhóm carboxy, nhóm carboxylat, và nhóm vậhyt được chứa trong sợi nano xenluloza được oxy hóa có thể được điều chỉnh bằng cách kiểm soát lượng chất oxy hóa cần được bổ sung và thời gian phản ứng.

Ví dụ về phương pháp đo hàm lượng nhóm carboxy được mô tả dưới đây. Sau khi 60ml của 0,5% theo khối lượng huyền phù đặc (hệ phân tán chứa nước) của xenluloza được oxy hóa được điều chế và được điều chỉnh đến độ pH 2,5 bằng cách bổ sung 0,1 M axit hydrocloric chứa nước, 0,05 N natri hydroxit chứa nước được bổ sung nhỏ giọt, và độ dẫn điện được đo đến khi độ pH đạt đến 11. Hàm lượng nhóm carboxy có thể được tính bằng cách sử dụng phương trình dưới đây, từ lượng natri hydroxit (a) được tiêu thụ trong giai đoạn trung hòa của axit yếu trong đó độ dẫn điện thay đổi nhẹ:

hàm lượng nhóm carboxy [mmol/g xenluloza được oxy hóa hoặc sợi nano xenluloza] = $a \text{ [ml]} \times 0,05 / \text{khối lượng [g] của xenluloza được oxy hóa}$

Carboxymetyl hóa

Mức độ thế bằng nhóm carboxymetyl trên mỗi đơn vị glucoza khan trong sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy (sợi nano xenluloza được carboxyl hóa) thu được bằng cách carboxymetyl hóa tốt hơn là 0,01 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 0,05 hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,10 hoặc lớn hơn. Giới hạn trên tốt hơn là 0,50 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 0,40 hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 0,35 hoặc nhỏ hơn. Do đó, mức độ thế bằng nhóm carboxymetyl tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,50, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,40, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,10 đến 0,35.

Phương pháp carboxymetyl hóa không bị giới hạn cụ thể, và ví dụ về các phương pháp này là ngâm kiềm nguyên liệu thô xenluloza làm nguyên liệu ban đầu, sau đó là ete hóa. Các ví dụ về dung môi bao gồm nước, rượu (ví dụ, rượu bậc thấp), và dung môi hỗn hợp của chúng. Các ví dụ về rượu bậc thấp bao gồm metanol, etanol, rượu n-propyl, rượu isopropyl, rượu n-butyl, rượu isobutyl, và rượu butyl bậc ba. Tỷ lệ của rượu bậc thấp trong dung môi hỗn hợp thường là 60% theo trọng lượng hoặc lớn

hơn hoặc 95% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 95% theo trọng lượng. Lượng dung môi thường gấp 3 lần theo trọng lượng đối với nguyên liệu thô xenluloza. Giới hạn trên không bị giới hạn cụ thể, và gấp 20 lần theo trọng lượng. Do đó, lượng dung môi tốt hơn là gấp từ 3 đến 20 lần theo trọng lượng.

Việc ngâm kiềm thường được thực hiện bằng cách trộn nguyên liệu ban đầu và chất ngâm kiềm. Các ví dụ về chất ngâm kiềm bao gồm hydroxit kim loại kiềm như natri hydroxit và kali hydroxit. Lượng chất ngâm kiềm cần được sử dụng tốt hơn là 0,5 theo mol hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 0,7 theo mol hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,8 theo mol hoặc lớn hơn, cho mỗi lượng dư glucoza khan của nguyên liệu ban đầu. Giới hạn trên thường là 20 theo mol hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 10 theo mol hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 5 theo mol hoặc nhỏ hơn. Do đó, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 theo mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,7 đến 10 theo mol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,8 đến 5 theo mol.

Nhiệt độ phản ứng của việc ngâm kiềm thường là 0°C hoặc cao hơn, và tốt hơn là 10°C hoặc cao hơn. Giới hạn trên là 70°C hoặc thấp hơn, và tốt hơn là 60°C hoặc thấp hơn. Do đó, nhiệt độ phản ứng thường nằm trong khoảng từ 0 đến 70°C, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 60°C. Thời gian phản ứng thường là 15 phút hoặc lâu hơn, và tốt hơn là 30 phút hoặc lâu hơn. Giới hạn trên thường là 8 giờ hoặc ngắn hơn, và tốt hơn là 7 giờ hoặc ngắn hơn. Do đó, thời gian phản ứng thường nằm trong khoảng từ 15 phút đến 8 giờ, và tốt hơn là thường nằm trong khoảng từ 30 phút đến 7 giờ.

Phản ứng ete hóa thường được thực hiện bằng cách bổ sung chất carboxymetyl hóa vào hệ phản ứng sau khi ngâm kiềm. Ví dụ về chất carboxymetyl hóa là natri monocloaxetat. Lượng chất carboxymetyl hóa cần được bổ sung thường tốt hơn là 0,05 theo mol hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 0,5 theo mol hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,7 theo mol hoặc lớn hơn, trên mỗi lượng dư glucoza của nguyên liệu thô xenluloza. Giới hạn trên thường là 10,0 theo mol hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 5 mol hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 3 theo mol hoặc nhỏ hơn. Do đó, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10,0 theo mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 theo mol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,7 đến 3 theo mol. Nhiệt độ phản ứng thường là 30°C hoặc cao hơn, và tốt hơn là 40°C hoặc cao hơn, và giới hạn trên thường là 90°C hoặc thấp

hơn, và tốt hơn là 80°C hoặc thấp hơn. Do đó, nhiệt độ phản ứng thường nằm trong khoảng từ 30 đến 90°C, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40 đến 80°C. Thời gian phản ứng thường là 30 phút hoặc lâu hơn, và tốt hơn là 1 giờ hoặc lâu hơn. Giới hạn trên thường là 10 giờ hoặc ngắn hơn, và tốt hơn là 4 giờ hoặc ngắn hơn. Do đó, thời gian phản ứng thường nằm trong khoảng từ 30 phút đến 10 giờ, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 4 giờ. Dung dịch phản ứng có thể được khuấy trong phản ứng carboxymetyl hóa, nếu cần.

Ví dụ về phương pháp đo mức độ thế bằng nhóm carboxymetyl trên mỗi đơn vị glucoza của sợi nano xenluloza được carboxymetyl hóa như được mô tả dưới đây. 1) Khoảng 2,0g sợi xenluloza được carboxymetyl hóa (khô hoàn toàn) được cân chính xác và được đặt vào bình thót cổ Erlenmeyer đầy bằng nút 300-mL. 2) 100mL dung dịch được điều chế bằng cách bổ sung 100mL axit nitric đặc biệt đậm đặc vào 1000mL metanol được bổ sung vào bình thót cổ, và sau đó hỗn hợp thu được được lắc trong khoảng thời gian ba giờ để chuyển muối xenluloza carboxymetyl (xenluloza được cải biến CM) thành xenluloza được cải biến CM dạng axit. 3) từ 1,5 đến 2,0g xenluloza được cải biến CM dạng axit (khô hoàn toàn) được cân chính xác và được đặt vào bình thót cổ Erlenmeyer đầy bằng nút 300-mL. 4) Xenluloza được cải biến CM dạng axit được làm ướt bằng 15mL methanol 80%, và sau đó 100mL NaOH 0,1N được bổ sung vào đó, sau đó là lắc hỗn hợp ở nhiệt độ trong phòng trong khoảng thời gian ba giờ. 5) Sử dụng phenolphthalein làm chất chỉ thị, NaOH quá mức được chuẩn độ ngược bằng H₂SO₄ 0,1N. 6) Mức độ thế bằng nhóm carboxymetyl (DS) được tính bằng phương trình dưới đây.

$$A = [(100 \times F - (0,1N \text{ H}_2\text{SO}_4) (\text{mL}) \times F') \times 0,1]/(\text{khối lượng khô hoàn toàn (g) của xenluloza được cải biến CM dạng axit})$$

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

A: lượng NaOH 1N (mL) cần để trung hòa 1g xenluloza được cải biến CM dạng hydro

F': hệ số của H₂SO₄ 0,1N

F: hệ số của NaOH 0,1N

Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thế

Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thế là sợi nano xenluloza

cải biến có ít nhất một phần tử thể được chọn từ nhóm gồm có phần tử thể có công thức (a) và phần tử thể có công thức (b) dưới đây trong ít nhất một phần của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy. Cụ thể hơn, sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể là sợi nano xenluloza cải biến có ít nhất một phần tử thể chọn từ nhóm gồm có phần tử thể có công thức (a) và phần tử thể có công thức (b), và có thể có nhóm carboxy.

Công thức (a): $-\text{CONH}-\text{R}^1$

Công thức (b): $-\text{COO}-\text{R}^1$

R^1 trong Công thức (a) và (b) độc lập là hydrocacbon có ít nhất một liên kết không no. Số lượng cacbon của hydrocacbon tốt hơn là 3 hoặc lớn hơn. Giới hạn trên tốt hơn là 30 hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn là 20 hoặc nhỏ hơn. Do đó, số lượng cacbon của hydrocacbon tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 30, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3 đến 20. Liên kết không no có thể là liên kết bất kỳ trong số liên kết đôi và liên kết ba, và tốt hơn là liên kết đôi. Giới hạn trên về số lượng các liên kết không no không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là khoảng sáu hoặc nhỏ hơn. Khi số lượng các liên kết không no là hai hoặc lớn hơn, giới hạn dưới của số lượng cacbon của nhóm hydrocacbon là $2Y+1$ (Y là số lượng liên kết không no). Khi liên kết không no là liên kết đôi, tồn tại các đồng phân dị cấu là đồng phân cis hoặc đồng phân trans, và đồng phân dị cấu bất kỳ có thể được dùng. Hydrocacbon có thể là mạch thẳng, có thể có dạng mạch nhánh, hoặc có thể là mạch vòng.

Các ví dụ về R^1 được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hexenyl (ví dụ: nhóm 1-hexenyl), nhóm dodexenyl (ví dụ: nhóm 1-dodexenyl), nhóm octadexenyl (ví dụ: nhóm 9-octadexenyl), nhóm octadecadienyl (ví dụ: nhóm 9,12-octadecadienyl (nhóm linoleyl)), nhóm octadecatrienyl (ví dụ: nhóm 9,12,15-octadecatrienyl), nhóm allyl, nhóm propenyl (nhóm 1-propenyl), nhóm butyl (ví dụ: nhóm 1-butyl, nhóm 3-butyl), nhóm undecenyl, nhóm hexadexenyl (ví dụ: nhóm 9-hexadexenyl (nhóm palmitoleyl), nhóm eicosatetraenyl (nhóm arachidonyl; ví dụ: nhóm 5,8,11,14-eicosatetraenyl), nhóm docosenyl, nhóm tetrametylhexadexenyl (ví dụ: nhóm 3,7,11,15-tetrametyl-1-hexadexenyl, nhóm 3,7,11,15-tetrametyl-2-hexadexenyl), nhóm dimetyloctenyl (ví dụ: nhóm 3,7-dimetyl-7-octenyl), và nhóm dimetyloctadienyl (ví dụ: nhóm 3,7-dimetyl-1,6-octadienyl). Phần tử thể có công thức (a) và (b) có thể có một hoặc hai hoặc nhiều

phân tử thể.

Ví dụ về nhóm có công thức (a) là nhóm amit có nhóm alkenyl được minh họa là R^1 . Ví dụ về nhóm có công thức (b) là nhóm este có nhóm alkenyl được minh họa là R^1 .

Phương pháp sản xuất sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể không bị giới hạn cụ thể, và ví dụ về các phương pháp này là phương pháp ngưng tụ loại nước amin béo không no hoặc rượu béo không no với nhóm carboxy ở ít nhất một trong số sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy.

Amin béo không no và rượu béo không no là mỗi amin và rượu có nhóm hydrocacbon có ít nhất một liên kết không no trong cấu trúc phân tử, tương ứng. Số lượng cacbon của nhóm hydrocacbon tốt hơn là ba hoặc lớn hơn. Nhờ đó, có thể thực hiện phản ứng với chất tạo liên kết ngang như lưu huỳnh bằng cách loại hydro khỏi C-H của α -metyl hoặc α -metylen được đặt gần kề với liên kết không no. Giới hạn trên của số lượng cacbon của nhóm hydrocacbon là 30 hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn là 20 hoặc nhỏ hơn. Do đó, số lượng cacbon của nhóm hydrocacbon tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 30, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3 đến 20. Hydrocacbon có thể là mạch thẳng hoặc có thể là mạch nhánh. Liên kết không no có thể là liên kết bất kỳ trong số liên kết đôi và liên kết ba, và tốt hơn là liên kết đôi. Giới hạn trên của số lượng liên kết không no không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là khoảng sáu. Khi số lượng liên kết không no là hai hoặc nhiều hơn, giới hạn dưới của số lượng cacbon của nhóm hydrocacbon là $2Y+1$ (Y là số lượng các liên kết không no). Khi liên kết không no là liên kết đôi, thì tồn tại các đồng phân dị cấu là đồng phân cis hoặc đồng phân trans. Các đồng phân dị cấu, tuy nhiên, không bị giới hạn cụ thể, và hoặc đồng phân dị cấu có thể được sử dụng. Amin béo không no có thể bao gồm ít nhất một nhóm amino. Giới hạn trên không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là một, tức là, monoamin được ưu tiên. Rượu béo không no có thể bao gồm ít nhất một nhóm hydroxy. Giới hạn trên không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là một, tức là, mono ancol được ưu tiên.

Các ví dụ về amin béo không no bao gồm 1-hexenylamin, 1-dodexenylamin, 9-octadexenylamin (oleylamin), 9,12-octadecadienylamin (linoleamin), 9,12,15-octadecatrienylamin, và linoleylamin, và oleylamin được ưu tiên.

Các ví dụ về rượu béo không no bao gồm rượu allyl, rượu crotyl, 3-buten-2-ol,

rượu methylvinyl, rượu oleyl, rượu linoleyl, rượu undexylenyl, rượu palmitoleyl, rượu arachidonyl, rượu eruxyl, phytol, isophytol, linalool, và rhodinol, và rượu oleyl được ưu tiên.

Trong việc ngưng tụ loại nước, chất ngưng tụ loại nước có thể được sử dụng. Chất ngưng tụ loại nước không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là chất có khả năng sử dụng trong hệ chứa nước, và các ví dụ về chúng bao gồm 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (EDC) và hydroclorua của chúng (EDC·HCl), và 4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholine clorua n-hydrat (DMT-MM). Các chất ngưng tụ loại nước có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất. Lượng chất ngưng tụ loại nước tốt hơn là 0,1 mol hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,4 mol hoặc lớn hơn, đối với 1 mol đơn vị glucoza của sợi nano xenluloza. Giới hạn trên không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là 20 mol hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 10 mol hoặc nhỏ hơn. Do đó, giới hạn trên tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20 mol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,4 đến 10 mol. Theo cách khác, lượng chất ngưng tụ loại nước tốt hơn là 2 theo mol hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 3 theo mol hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 4 theo mol hoặc lớn hơn, và còn tốt hơn nữa là 5 theo mol hoặc lớn hơn, đối với nhóm carboxy hoặc nhóm carboxymetyl của sợi nano xenluloza. Giới hạn trên không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là 10 theo mol hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 9 theo mol hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 8 theo mol hoặc nhỏ hơn.

Nhiệt độ phản ứng trong việc ngưng tụ loại nước tốt hơn là 10°C hoặc cao hơn, và tốt hơn nữa là 20°C hoặc cao hơn. Giới hạn trên tốt hơn là 90°C hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là 80°C hoặc thấp hơn. Nhờ đó, việc tạo ra sự suy giảm sợi nano xenluloza có thể được tránh. Do đó, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 90°C, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 80°C. Việc ngưng tụ loại nước tốt hơn là được thực hiện trong nước.

Mức độ đưa vào (DS) các phần tử thế có công thức (a) và (b) trong sợi xenluloza được cải biến chứa nhóm carboxy được thế tốt hơn là 0,01 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 0,03 hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,05 hoặc lớn hơn. Giới hạn trên tốt hơn là 1,5 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 1,3 hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 1,0 hoặc nhỏ hơn. Do đó, giới hạn trên tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,5. DS có thể

được xác định bằng phương pháp phân tích như tỷ lệ tăng trọng lượng, phân tích nguyên tố, chuẩn độ trung hòa, FT-IR, ^1H và ^{13}C -NMR sau khi loại bỏ sản phẩm phụ và sản phẩm tương tự từ sợi xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể. Mức độ đưa vào của phân tử thể có công thức (a) và (b) trong sợi xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể có thể được thể hiện bằng tỷ lệ phản ứng (%) của amin béo không no và rượu béo không no. Tỷ lệ phản ứng tốt hơn là 10% hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 20% hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 30% hoặc lớn hơn. Giới hạn trên tốt hơn là 100% hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 95% hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 90% hoặc nhỏ hơn. Tỷ lệ phản ứng được tính bằng phương pháp dưới đây.

Hàm lượng nhóm carboxy (mmol/g) hoặc mức độ thể bằng nhóm carboxymetyl (DS) được đo bằng phương pháp nêu trên, và tỷ lệ phản ứng được tính từ các độ chênh lệch.

Tỷ lệ phản ứng (%) = $(\text{trị số trước khi đưa vào} - \text{trị số sau khi đưa vào}) / (\text{trị số trước khi đưa vào}) \times 100$

Sau phản ứng ngưng tụ loại nước, sản phẩm phụ có nguồn gốc từ chất ngưng tụ loại nước có thể được tách ra và loại bỏ khỏi sản phẩm bằng thao tác tách rửa đã biết.

Hệ phân tán

Ở ít nhất thời điểm bất kỳ thu được sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy từ nguyên liệu thô xenluloza, thu được sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể, và thực hiện quy trình phá vỡ thành sợi, quy trình phân tán cho nguyên liệu thô xenluloza hoặc các sợi nano có thể được thực hiện để tạo ra hệ phân tán của nguyên liệu thô xenluloza. Dung môi không bị giới hạn cụ thể miễn là dung môi có thể phân tán nguyên liệu thô xenluloza. Các ví dụ về dung môi bao gồm nước, dung môi hữu cơ (ví dụ, dung môi hữu cơ ưa nước như metanol), và hỗn hợp dung môi của chúng. Dung môi để phân tán nguyên liệu thô xenluloza tốt hơn là nước bởi vì nguyên liệu thô xenluloza ưa nước.

Hàm lượng rắn của xenluloza cải biến trong hệ phân tán thường là 0,1% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn là 0,2% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,3% theo trọng lượng hoặc lớn hơn. Nhờ đó, lượng chất lỏng tương đối với lượng sợi xenluloza nguyên liệu thô là đủ và hiệu quả. Giới hạn trên thường là 10% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn là 6% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn. Nhờ

đó, độ lưu động có thể được giữ.

Phá vỡ thành sợi

Việc phá vỡ thành sợi có thể được thực hiện với nguyên liệu thô xenluloza, có thể được thực hiện với sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể ở thời điểm thu được sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy từ nguyên liệu thô xenluloza hoặc ở thời điểm thu được sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể, hoặc có thể được thực hiện với cả hai thời điểm.

Thiết bị được sử dụng cho quy trình phá vỡ thành sợi không bị giới hạn, và các ví dụ về chúng bao gồm máy quay tốc độ cao, máy nghiền keo, máy cao áp, máy nghiền con lăn, và máy siêu âm. Máy trộn đồng nhất áp suất cao hoặc áp suất siêu cao được ưu tiên, và máy trộn đồng nhất áp suất cao kiểu thấm ướt hoặc áp suất siêu cao được ưu tiên hơn. Ưu tiên là thiết bị có thể áp dụng lực cắt cao vào nguyên liệu thô xenluloza hoặc xenluloza được cải biến (thông thường, hệ phân tán). Áp suất mà thiết bị có thể áp dụng tốt hơn là 50 MPa hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 100 MPa hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 140 MPa hoặc lớn hơn. Thiết bị tốt hơn là máy trộn đồng nhất áp suất cao kiểu thấm ướt hoặc áp suất siêu cao có khả năng áp dụng áp suất nằm trong các khoảng nêu trên vào nguyên liệu thô xenluloza hoặc xenluloza cải biến (thông thường, hệ phân tán) và áp dụng lực cắt cao. Nhờ đó, việc phá vỡ thành sợi có thể được thực hiện hiệu quả. Số lần xử lý (chuyển qua) trong thiết bị phá vỡ thành sợi có thể là một hoặc hai hoặc nhiều hơn, và tốt hơn là hai hoặc nhiều hơn.

Khi việc phá vỡ thành sợi được thực hiện cho hệ phân tán của nguyên liệu thô xenluloza, nồng độ rắn của nguyên liệu thô xenluloza trong hệ phân tán thường là 0,1% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn là 0,2% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 0,3% theo trọng lượng hoặc lớn hơn. Nhờ đó, lượng chất lỏng tương đối với lượng sợi xenluloza nguyên liệu thô là thích hợp và hiệu quả. Giới hạn trên thường là 10% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn là 6% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn. Nhờ đó, độ lưu động có thể được giữ.

Trước khi phá vỡ thành sợi (phá vỡ thành sợi trong máy trộn đồng nhất áp suất cao) hoặc quá trình phân tán được thực hiện trước khi phá vỡ thành sợi khi cần, quy trình sơ bộ có thể được thực hiện, nếu cần. Quy trình sơ bộ có thể được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị trộn, khuấy, nhũ tương hóa, và phân tán như máy trộn cắt tốc độ

cao.

Dạng sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể

Dạng sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về chúng bao gồm hệ phân tán của sợi nano xenluloza cải biến, chất rắn khô của hệ phân tán, chất rắn thấm ướt của hệ phân tán, dung dịch hỗn hợp của sợi nano xenluloza và polyme tan được trong nước, chất rắn khô của dung dịch hỗn hợp, và chất rắn thấm ướt của dung dịch hỗn hợp. Chất rắn thấm ướt chỉ chất rắn ở dạng trung gian giữa hệ phân tán và chất rắn khô. Các ví dụ về polyme tan được trong nước bao gồm các dẫn xuất xenluloza (carboxymetyl xenluloza, methyl xenluloza, hydroxypropyl xenluloza, etyl xenluloza), gồm xanthan, xyloglucan, dextrin, dextran, carageenan, gồm đậu châu châu, axit alginic, alginat, pullulan, tinh bột, tinh bột khoai tây, tinh bột cây dong, tinh bột cationic, monostarch phosphat, tinh bột ngô, gồm arabic, gồm gellan, gồm gellan, polydextroza, pectin, chitin, chitin tan được trong nước, chitosan, casein, anbumin, dung dịch protein đậu nành, pepton, rượu polyvinyl, polyacrylamit, natri polyacrylat, polyvinylpyrrolidon, polyvinyl axetat, axit polyamino, axit polylactic, axit polymalic, polyglyxerin, latec, chất hồ sợi chứa nhựa thông, chất hồ sợi chứa nhựa dầu mỏ, nhựa urê, nhựa melamin, nhựa epoxy, nhựa polyamit, nhựa polyamit-polyamin, polyetylen imin, polyamin, gồm thực vật, polyetylen oxit, polyme liên kết ngang ưa nước, polyacrylat, copolyme polyacrylat dạng tinh bột, gồm tamarind, gồm guar, và silic dioxit dạng keo, và các hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất. Trong số các chất này, carboxymetyl xenluloza và muối của chúng tốt hơn là được sử dụng về khả năng tương hợp.

Làm khô

Chất rắn khô và chất rắn thấm ướt của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể có thể được tạo ra bằng cách làm khô hệ phân tán của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể hoặc dung dịch hỗn hợp của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể và polyme tan được trong nước. Quá trình làm khô không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về chúng bao gồm sấy phun, ép, làm khô bằng không khí, làm khô bằng không khí nóng, và sấy chân không. Các ví dụ về máy sấy bao gồm máy sấy kiểu ống liên tục, máy sấy kiểu dải, máy sấy kiểu đứng, máy sấy turbo kiểu đứng, máy sấy dạng đĩa nhiều giai đoạn, máy sấy sấy bằng không

khí, máy sấy kiểu quay, máy sấy bằng dòng không khí, các thiết bị sấy bằng máy sấy phun, máy sấy phun, máy sấy hình trụ, máy sấy kiểu xi lanh, máy sấy kiểu trống, máy sấy kiểu băng tải guồng xoắn, máy sấy kiểu quay với ống làm nóng, máy sấy kiểu vận chuyển rung, máy sấy kiểu hộp khối, máy sấy kiểu hộp hút chân không, và máy sấy kiểu khuấy. Các máy sấy này có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều máy sấy. Máy sấy tốt hơn là máy sấy kiểu trống. Nhờ đó, vì năng lượng nhiệt có thể được cấp trực tiếp và đồng đều đến đối tượng cần được làm khô, nên hiệu quả của năng lượng nhiệt có thể được tăng cường. Ngoài ra, sản phẩm được làm khô có thể được thu hồi ngay mà không cần áp dụng nhiệt không cần thiết.

Chế phẩm cao su

Chế phẩm cao su theo sáng chế bao gồm sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thế và thành phần cao su.

Thành phần cao su

Thành phần cao su thường là thành phần bao gồm chủ yếu là polyme hữu cơ và có giới hạn đàn hồi cao và môđun đàn hồi thấp. Thành phần cao su được chia thành cao su tự nhiên và cao su tổng hợp. Theo sáng chế, bất kỳ loại cao su nào có thể được sử dụng, hoặc cả hai loại cao su có thể được sử dụng ở dạng kết hợp. Các ví dụ về cao su tổng hợp bao gồm các diene cao su như cao su butadiene (BR- butadiene rubber), cao su copolyme styren-butadien (SBR- styrene-butadiene copolymer rubber), cao su isopren (IR- isoprene rubber), cao su acrylonitril-butadien (NBR), cao su copolyme acrylonitril-styren-butadien, cao su clopren, cao su copolyme styren-isopren, cao su copolyme styren-isopren-butadien, và cao su copolyme isopren-butadien, cao su etylen-propylen (EPM, EPDM), cao su butyl (IIR), cao su acrylic (ACM), cao su epichlorohydrin (CO, ECO), cao su flo (FKM), cao su silicon (Q), cao su uretan (U), và clo-sulfonyl polyetylen (CSM). Các ví dụ về cao su tự nhiên bao gồm cao su tự nhiên được hydro hóa và cao su tự nhiên được khử protein. Thành phần cao su có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều thành phần. Thành phần cao su có thể là chất rắn hoặc chất lỏng. Các ví dụ về thành phần cao su dạng lỏng bao gồm hệ phân tán của thành phần cao su và dung dịch của thành phần cao su. Các ví dụ về dung môi bao gồm nước và dung môi hữu cơ.

Hợp chất nhận metylen và hợp chất cho metylen

Chế phẩm cao su có thể bao gồm hợp chất nhận metylen và/hoặc hợp chất cho metylen.

Hợp chất nhận metylen thường chỉ hợp chất mà nhận nhóm metylen và có thể được trộn với hợp chất cho metylen và được làm nóng để gây ra phản ứng lưu hóa. Các ví dụ về hợp chất nhận metylen bao gồm các hợp chất phenolic như phenol, resorxinol, resorxin, và crezol, và các dẫn xuất của chúng, nhựa resorxin, nhựa crezol, và nhựa phenolic. Các ví dụ về nhựa phenolic bao gồm các sản phẩm ngưng tụ của các hợp chất phenolic nêu trên cũng như các dẫn xuất của chúng và các hợp chất vàehyt như formaldehyt cũng như axetoaldehyt. Nhựa phenolic có thể được phân loại, theo chất xúc tác khi ngưng tụ, thành nhựa novolac (chất xúc tác axit) và nhựa resol (chất xúc tác kiềm). Theo sáng chế, bất kỳ nhựa nào có thể được sử dụng. Nhựa phenolic có thể được cải biến bằng dầu hoặc axit béo. Các ví dụ về dầu và axit béo bao gồm dầu thông, dầu gỗ thông, dầu đào lộn hột, axit linoleic, axit oleic, và axit linoleic.

Hợp chất cho metylen thường chỉ hợp chất mà có thể cho nhóm metylen và có thể được trộn với hợp chất nhận metylen và được làm nóng để gây ra phản ứng lưu hóa. Các ví dụ về hợp chất nhận metylen bao gồm hexametylentetramin và các dẫn xuất melamin. Các ví dụ về các dẫn xuất melamin bao gồm hexametylolmelamin, hexametoxymetylmelamin, pentametoxymetylmelamin, pentametoxymetylolmelamin, hexaetoxymetylmelamin, và hexakis-(metoxymetyl)melamin.

Các ví dụ về dạng kết hợp của hợp chất nhận metylen và hợp chất cho metylen bao gồm dạng kết hợp của crezol, dẫn xuất crezol, hoặc nhựa crezol và pentametoxymetylmelamin, dạng kết hợp của resorxin, dẫn xuất resorxin, hoặc nhựa resorxin và hexametylentetramin, dạng kết hợp của nhựa phenolic được cải biến từ cây đào lộn hột và hexametylentetramin, và dạng kết hợp của nhựa phenolic và hexametylentetramin. Trong số các dạng kết hợp này, dạng kết hợp của crezol, dẫn xuất crezol, hoặc nhựa crezol và pentametoxymetylmelamin và dạng kết hợp của resorxin, dẫn xuất resorxin, hoặc nhựa resorxin và hexametylentetramin được ưu tiên.

Phương pháp trộn sợi xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể với thành phần cao su không bị giới hạn cụ thể, và ví dụ về chúng tốt hơn là phương pháp phân tán sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể và thành phần cao su trong nước, sau đó là trộn phần thu được, bởi vì sợi nano xenluloza cải biến chứa

nhóm carboxy được thể có thể được phân tán đồng đều trong thành phần cao su. Phương pháp loại bỏ nước không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về chúng là các phương pháp làm khô trong lò hoặc đông rắn bằng các điều chỉnh độ pH từ 2 đến 6 và loại nước cũng như làm khô.

Hàm lượng

Hàm lượng của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể tương đối với thành phần cao su tốt hơn là 0,1% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 1% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 3% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, đối với 100% theo trọng lượng của thành phần cao su. Nhờ đó, hiệu quả cải thiện độ bền kéo có thể đạt được đầy đủ. Giới hạn trên tốt hơn là 50% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 40% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 30% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn. Nhờ đó, khả năng gia công trong quá trình sản xuất có thể được giữ. Do đó, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 50% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 40% theo trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3 đến 30% theo trọng lượng.

Khi chế phẩm cao su bao gồm hợp chất nhận metylen, hàm lượng của nó tốt hơn là 1% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là 1,3% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 1,5% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, đối với 100% theo trọng lượng của thành phần cao su. Nhờ đó, hiệu quả cải thiện độ bền kéo có thể đạt được đầy đủ. Giới hạn trên tốt hơn là 50% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 20% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 10% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn. Nhờ đó, khả năng gia công trong quá trình sản xuất có thể được giữ. Do đó, giới hạn trên tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 50% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,3 đến 20% theo trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 10% theo trọng lượng.

Khi chế phẩm cao su bao gồm hợp chất cho metylen, hàm lượng của nó tốt hơn là 10% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 20% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 25% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, đối với 100% theo trọng lượng của hợp chất nhận metylen. Nhờ đó, hiệu quả cải thiện độ bền kéo có thể đạt được đầy đủ. Giới hạn trên tốt hơn là 100% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 90% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 85% theo trọng lượng hoặc nhỏ

hơn. Nhờ đó, khả năng gia công trong quá trình sản xuất có thể được giữ. Do đó, giới hạn trên tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 100% theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 90% theo trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 85% theo trọng lượng.

Chế phẩm cao su theo sáng chế có thể bao gồm một hoặc hai hoặc nhiều thành phần tùy ý, nếu cần. Các ví dụ về các thành phần tùy ý bao gồm các chất phức hợp mà có thể thường được sử dụng trong ngành công nghiệp cao su, như chất gia cố (ví dụ, cacbon đen, silic oxit), chất ghép silan, kẽm oxit, axit stearic, các chất phức hợp để tạo liên kết ngang (ví dụ, chất tạo liên kết ngang như lưu huỳnh, chất gia tốc lưu hóa, chất trợ gia tốc lưu hóa, chất kìm hãm lưu hóa sớm), dầu, nhựa hóa cứng, sáp, chất chống oxy hóa, chất tạo màu, tác nhân peptit hóa, chất làm mềm/chất làm dẻo, chất hóa cứng (ví dụ, nhựa, nhựa styren cao), chất tạo bột, chất độn (ví dụ, cacbon đen, silic oxit), chất ghép, chất kết dính (ví dụ, nhựa macron, phenol, nhựa terpen, nhựa hydrocacbon dầu mỏ, dẫn xuất từ nhựa thông), chất làm phân tán (ví dụ, axit béo), chất gia tốc kết dính (ví dụ, muối coban hữu cơ), và chất bôi trơn (ví dụ, parafin và nhựa hydrocacbon, axit béo và các dẫn xuất từ axit béo). Trong số các chất này, lưu huỳnh và chất gia tốc lưu hóa được ưu tiên. Ví dụ về chất gia tốc lưu hóa là N-t-butyl-2-benzothiazolsulfenamid.

Khi chế phẩm cao su theo sáng chế chứa lưu huỳnh, thì có thể lưu hóa thành phần cao su. Ngoài ra, cấu trúc liên kết ngang có thể được tạo ra giữa phần tử thể được cải biến trong sợi xenluloza cải biến và thành phần cao su. Hàm lượng lưu huỳnh tốt hơn là 0,1 phần theo trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 0,5 phần theo trọng lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 1 phần theo trọng lượng hoặc lớn hơn, đối với 100 phần theo trọng lượng của thành phần cao su. Giới hạn trên tốt hơn là 50 phần theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 35 phần theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 20 phần theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn. Do đó, giới hạn trên tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 50 phần theo trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 35 phần theo trọng lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 20 phần theo trọng lượng.

Khi chế phẩm cao su chứa chất gia tốc lưu hóa, hàm lượng của nó tương đối với thành phần cao su tốt hơn là 0,1% theo trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 0,3%

theo trọng lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 0,4% theo trọng lượng hoặc lớn hơn. Giới hạn trên tốt hơn là 5% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 3% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 2% theo trọng lượng hoặc nhỏ hơn.

Phương pháp sản xuất

Chế phẩm cao su có thể được sản xuất bằng cách trộn sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể và thành phần cao su, và mỗi thành phần được đưa vào nếu cần.

Thứ tự bổ sung các thành phần khi trộn không bị giới hạn cụ thể. Mỗi thành phần có thể được trộn ở một thời điểm, hoặc bất kỳ thành phần nào có thể được trộn trước và sau đó các thành phần khác có thể được trộn. Để làm ví dụ thứ nhất, sợi nano xenluloza cải biến và thành phần cao su được trộn trước, và các thành phần khác (ví dụ, axit stearic) được trộn thành chất phụ gia ngành cao su thu được. Cụ thể, ví dụ, hệ phân tán của sợi nano xenluloza cải biến và hệ phân tán (latec) của thành phần cao su được trộn (ví dụ: khuấy bằng máy trộn), và nước được loại bỏ. Sau đó, các thành phần chứa axit stearic được bổ sung vào chất phụ gia ngành cao su thu được (thông thường, chất rắn), sau đó là làm nhuyễn và nhào trộn (ví dụ: thiết bị như máy nghiền trục mở). Nhờ đó, sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể có thể được phân tán đều trong thành phần cao su.

Để làm ví dụ thứ hai, mỗi thành phần bao gồm sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể, thành phần cao su, và các thành phần khác được bổ sung nếu cần được trộn ở một thời điểm, và nước được loại bỏ. Cụ thể, ví dụ, hệ phân tán của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể, hệ phân tán (latec) của thành phần cao su, và các thành phần khác được trộn (ví dụ: khuấy bằng máy trộn), và nước được loại bỏ khỏi hỗn hợp thu được. Nhờ đó, mọi thành phần có thể được phân tán đều.

Phương pháp loại bỏ nước ra khỏi chất phụ gia ngành cao su hoặc hỗn hợp không bị giới hạn, và các ví dụ về chúng là các phương pháp làm khô bằng máy sấy như lò, làm đông rắn bằng cách điều chỉnh độ pH từ 2 đến 6 và sau đó loại nước và làm khô, và bằng cách bổ sung axit như axit formic, axit sulfuric, và axit hữu cơ hoặc muối như natri clorua vào hỗn hợp và sau đó làm đông rắn.

Để làm ví dụ thứ ba, các thành phần khác với thành phần cao su được bổ sung vào thành phần cao su theo thứ tự quy định bất kỳ và được trộn. Cụ thể, ví dụ, chất rắn

của sợi nano xenluloza cải biến và các thành phần khác được bổ sung vào thành phần cao su sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể, nếu cần được trộn theo thứ tự quy định bất kỳ và được làm nhuyễn và được nhào trộn tương tự bằng cách sử dụng thiết bị như máy nghiền trục mở. Nhờ đó, có thể loại trừ quá trình loại bỏ nước.

Các ví dụ về thiết bị làm nhuyễn và nhào trộn bao gồm thiết bị có khả năng trộn hoặc khuấy, như máy trộn, máy khuấy, máy nhào trộn bộ vít đôi, máy nhào trộn, máy nghiền laboplast, máy trộn đồng nhất, máy trộn đồng nhất tốc độ cao, máy trộn đồng nhất áp suất cao, máy nghiền trục mở, máy khuấy kiểu hành tinh, và máy nghiền ba trục.

Nhiệt độ khi trộn (ví dụ, trong việc làm nhuyễn và nhào trộn) có thể xấp xỉ ở nhiệt độ trong phòng (khoảng từ 15 đến 30°C) hoặc có thể được tăng lên đến nhiệt độ cao đến mức độ sao cho phản ứng tạo liên kết ngang không xảy ra trong thành phần cao su. Ví dụ, nhiệt độ trong khi trộn là 140°C hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là 120°C hoặc thấp hơn. Hơn nữa, giới hạn dưới là 70°C hoặc cao hơn, và tốt hơn là 80°C hoặc cao hơn. Do đó, nhiệt độ làm nóng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70 đến 140°C, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 80 đến 120°C. Thời điểm bổ sung lưu huỳnh và chất gia tốc lưu hóa tốt hơn là muộn hơn thời điểm bổ sung hợp chất nhận metylen và hợp chất cho metylen. Cụ thể hơn, các nguyên liệu bao gồm hợp chất nhận metylen và hợp chất cho metylen được trộn mà không bổ sung lưu huỳnh và chất gia tốc lưu hóa. Sau khi bắt đầu làm nhuyễn, lưu huỳnh và chất gia tốc lưu hóa được bổ sung, và phản ứng được tiếp tục được làm nhuyễn và nhào trộn. Nhờ đó, hợp chất nhận metylen và hợp chất cho metylen được ngưng tụ sơ bộ bởi nhiệt, và sự tương tác của sản phẩm ngưng tụ với thành phần cao su cũng như sợi nano xenluloza cải biến về mặt hóa học diễn ra hiệu quả.

Sau khi kết thúc việc trộn, việc đúc có thể được thực hiện, nếu cần. Các ví dụ về máy đúc bao gồm thiết bị cho nhiều kiểu đúc, như đúc bằng khuôn, đúc áp lực, đúc ép đùn, đúc tạo rãnh, và đúc tạo bột. Máy đúc có thể được chọn thích hợp theo hình dạng, ứng dụng sử dụng, và phương pháp đúc của sản phẩm cuối cùng. Các ví dụ về hình dạng của nguyên liệu đúc bao gồm tấm, viên, và dạng bột.

Ưu tiên là việc thực hiện làm nóng (sự lưu hóa, tạo liên kết ngang) sau khi kết

thúc việc trộn và tốt hơn là trước khi đúc. Hợp chất nhận metylen và hợp chất cho metylen được ngưng tụ bằng cách làm nóng để tạo ra cấu trúc mạng ba chiều. Cấu trúc này tương tác với mỗi thành phần cao su và sợi nano xenluloza, nhờ đó gia cố hiệu quả chế phẩm cao su.

Đối với việc tạo liên kết ngang, nhiệt độ không bị giới hạn miễn là phản ứng tạo liên kết ngang tiếp diễn. Thông thường, chất phụ gia ngành cao su được nhào trộn được làm nóng để tạo liên kết ngang (mà có thể được gọi là sự lưu hóa, nếu lưu huỳnh được đưa vào) để thu được chế phẩm cao su. Nhiệt độ làm nóng tốt hơn là 140°C hoặc cao hơn, tốt hơn là 200°C hoặc thấp hơn, và tốt hơn nữa là 180°C hoặc thấp hơn. Do đó, nhiệt độ làm nóng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 140 đến 200°C , và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 140 đến 180°C . Các ví dụ về bộ làm nóng bao gồm máy lưu hóa để lưu hóa trong khuôn, để lưu hóa trong nồi hấp, và để lưu hóa liên tục. Ví dụ về quá trình lưu hóa là sự lưu hóa ép.

Quá trình hoàn thiện có thể được thực hiện nếu cần trước khi tạo ra sản phẩm cuối cùng. Các ví dụ về quá trình hoàn thiện bao gồm đánh bóng, xử lý bề mặt, hoàn thiện mép, cắt mép, và clo hóa. Các quá trình này có thể được thực hiện riêng lẻ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều quá trình.

Các ví dụ về ứng dụng của chế phẩm cao su được lưu hóa theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về chúng bao gồm các thiết bị vận chuyển như xe ô tô, tàu điện, tàu thuyền, và máy bay; các dụng cụ điện như máy tính cá nhân, máy thu hình, điện thoại, và đồng hồ; thiết bị giao tiếp di động như điện thoại di động; máy nghe nhạc di động, máy chạy video, máy in, máy photocopy, hàng hóa thể thao, và các loại tương tự; nguyên liệu xây dựng; thiết bị thương nghiệp như nguyên liệu viết, vỏ, và vật chứa. Sáng chế không bị giới hạn ở các ứng dụng này, và có thể được áp dụng cho cao su hoặc các nguyên liệu mềm dẻo, tốt hơn là áp dụng cho lốp xe. Các ví dụ về lốp xe bao gồm lốp hơi cho ô tô khách, xe tải, xe buýt, và xe tải hạng nặng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Mặc dù sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn bằng các ví dụ, sáng chế không nhằm bị giới hạn bởi các ví dụ này. Các trị số bằng số trong các ví dụ được đo/được tính bằng phương pháp được đề xuất trong phần mô tả, trừ khi có quy định khác.

Ví dụ sản xuất 1 Sản xuất sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy

được thể

500ml của dung dịch chứa nước bao gồm 1,95g (0,025 mmol tương đối với 1 gam xenluloza khô hoàn toàn) của TEMPO (được sản xuất bởi Sigma Aldrich) và 51,4g của natri bromua (1 mmol tương đối với 1 gam xenluloza khô hoàn toàn), được bổ sung 500g (khô hoàn toàn) bột giấy bìa chưa được nghiền sơ bộ được tẩy trắng có nguồn gốc từ gỗ mềm (độ trắng 85%) và được khuấy đến khi bột giấy được phân tán đồng đều. Natri hypoclorit chứa nước được bổ sung vào hệ phản ứng này sao cho natri hypoclorit là 6,0 mmol/g để bắt đầu phản ứng oxy hóa. Trong quá trình phản ứng, mặc dù độ pH trong hệ thống được giảm xuống, natri hydroxit chứa nước 3M được bổ sung liên tục để điều chỉnh độ pH đến 10. Phản ứng được chấm dứt ở thời điểm khi natri hypoclorit được tiêu thụ và độ pH trong hệ thống không thay đổi. Axit hydrochloric được bổ sung vào hỗn hợp sau phản ứng để điều chỉnh độ pH đến 2,4, và sau đó phần thu được được đưa qua bộ lọc thủy tinh để tách bột giấy. Bột giấy được rửa sạch bằng nước để thu được bột giấy được oxy hóa (sợi nano xenluloza được oxy hóa (carboxyl hóa)). Hiệu suất bột giấy ở thời điểm này là 90%, thời gian cần cho phản ứng oxy hóa là 90 phút, và hàm lượng nhóm carboxy là 1,6 mmol/g.

Sau đó, 11,8g bột giấy được oxy hóa thu được bằng quá trình nêu trên được điều chỉnh với nước đến 1% (trọng lượng/thể tích), và 25,2g oleylamin (được sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) và 16,4g EDC·HCl (5 theo mol đối với nhóm carboxy trong sợi nano xenluloza được oxy hóa) được bổ sung và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong thời gian khoảng ba giờ để thực hiện phản ứng ngưng tụ loại nước.

Sau phản ứng, sản phẩm phụ và các sản phẩm tương tự được tách và loại bỏ bằng cách rửa để thu được bột giấy được cải biến. Tỷ lệ phản ứng của oleylamin là 88%.

Bột giấy biến tính thu được bằng cách quá trình nêu trên được điều chỉnh với nước đến 1,0% (trọng lượng/thể tích), và sau đó được xử lý ba lần bằng máy trộn đồng nhất áp suất siêu cao (20°C, 150 Mpa) để thu được hệ phân tán chứa nước của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể. Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể có đường kính sợi trung bình là 4nm và tỷ lệ chiều dài với đường kính là 150.

Ví dụ sản xuất 2 Sản xuất sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể

253g theo khối lượng khô của bột giấy (NBKP (bột giấy bìa được tẩy trắng gỗ mềm) được sản xuất bởi NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) và 56,3g theo khối lượng khô của natri hydroxit (0,9 theo mol trên mỗi phần dư glucoza của bột giấy) được bổ sung vào máy khuấy có khả năng trộn bột giấy, và nước được bổ sung sao cho hàm lượng rắn bột giấy là 20% (trọng lượng/thể tích). Sau đó, sau khi khuấy ở nhiệt độ 30°C trong khoảng thời gian 30 phút, 127g (0,7 theo mol trên mỗi phần dư glucoza của bột giấy) của natri monocloaxetat được bổ sung. Sau khi khuấy khoảng 30 phút, nhiệt độ được tăng lên đến 70°C và hỗn hợp được khuấy trong khoảng một giờ. Sau đó, sản phẩm phản ứng được lấy ra, được trung hòa, và được bổ sung để thu được bột giấy được carboxylmetyl hóa có mức độ thể bằng nhóm carboxymetyl là 0,25 trên mỗi đơn vị glucoza.

Bột giấy được carboxymetyl hóa thu được bằng quy trình nêu trên được điều chỉnh bằng nước đến 1% (trọng lượng/thể tích), và 25,2g oleylamin (được sản xuất bằng Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) và 16,4g EDC·HCl (5 theo mol đối với nhóm carboxymetyl trên mỗi đơn vị glucoza của sợi nano xenluloza carboxymetyl) được bổ sung và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong khoảng thời gian ba giờ để thực hiện phản ứng ngưng tụ loại nước. Sau phản ứng, sản phẩm phụ và các sản phẩm tương tự được tách và loại bỏ bằng cách rửa để thu được bột giấy được cải biến. Tỷ lệ phản ứng của oleylamin là 79%.

Sau đó, bột giấy được carboxymetyl hóa được điều chỉnh bằng nước đến hàm lượng rắn 1%, và sau đó được xử lý năm lần bằng máy trộn đồng nhất áp suất cao ở nhiệt độ 20°C và áp suất 150MPa để phá vỡ thành sợi để thu được hệ phân tán chứa nước của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể. Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể có đường kính sợi trung bình là 15nm và tỷ lệ chiều dài với đường kính trung bình là 100.

Ví dụ sản xuất 3 Sản xuất sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể

Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể thu được theo cách giống như trong ví dụ sản xuất 1, ngoại trừ oleylamin trong ví dụ sản xuất 1 được thay

đổi thành 1-hexenylamin. Tỷ lệ phản ứng của 1-hexenylamin trong sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể là 85%, đường kính sợi trung bình là 4nm, và tỷ lệ chiều dài với đường kính trung bình là 150.

Ví dụ sản xuất 4 Sản xuất sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể

Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể thu được theo cách tương tự giống như trong ví dụ sản xuất 1, ngoại trừ oleylamin trong ví dụ sản xuất 1 được thay đổi thành oleyl ancól (được sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.). Tỷ lệ phản ứng của oleyl ancól trong sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể là 64%, đường kính sợi trung bình là 4nm, và tỷ lệ chiều dài với đường kính trung bình là 150.

Ví dụ sản xuất so sánh 1 Sản xuất sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy

Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy (sợi nano xenluloza được oxy hóa) thu được theo cách giống như trong ví dụ sản xuất 1 ngoại trừ bột giấy được oxy hóa được phá vỡ thành sợi mà không có phản ứng ngưng tụ loại nước trong ví dụ sản xuất 1. Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy có hàm lượng nhóm carboxy là 1,6 mmol/g, có đường kính sợi trung bình là 4nm, và tỷ lệ chiều dài với đường kính trung bình là 150.

Hàm lượng nhóm carboxy, mức độ thể bằng nhóm carboxymetyl, và tỷ lệ phản ứng oleylamin trong các ví dụ sản xuất nêu trên được xác định bằng các phương pháp được mô tả ở trên.

Ví dụ 1

Với 100g của latec cao su tự nhiên (tên thương mại: HA latex, Regitex Co., Ltd, nồng độ rắn 65%), 1% hệ phân tán chứa nước của sợi nano xenluloza cải biến thu được trong Ví dụ sản xuất 1 được trộn với lượng là 5% theo trọng lượng là lượng của sợi nano xenluloza cải biến khô hoàn toàn đối với hàm lượng rắn khô hoàn toàn của latec, và được khuấy bởi máy trộn đồng nhất TK (8000 vòng/phút) trong thời gian 60 phút. Huyền phù chứa nước này được làm khô trong lò ở nhiệt độ 70°C trong khoảng thời gian 10 giờ để thu được chất phụ gia ngành cao su.

6% theo trọng lượng của kẽm oxit và 0,5% theo trọng lượng của axit stearic đối

với thành phần cao su trong chất phụ gia ngành cao su được trộn vào chất phụ gia ngành cao su thu được bằng quá trình nêu trên, và được nhào trộn bằng máy nghiền trục mở (được sản xuất bởi KANSAI ROLL Co., Ltd.) ở nhiệt độ 30°C trong khoảng thời gian 10 phút để thu được sản phẩm được nhào trộn. 3,5% theo trọng lượng của lưu huỳnh và 0,7% theo trọng lượng của chất gia tốc lưu hóa (BBS, N-t-butyl-2-benzothiazolsulfenamid) đối với thành phần cao su trong sản phẩm được nhào trộn được bổ sung vào sản phẩm được nhào trộn này, và được nhào trộn bằng cách sử dụng máy nghiền trục mở (được sản xuất bởi KANSAI ROLL Co., Ltd.) ở nhiệt độ 30°C trong khoảng thời gian 10 phút để tạo ra tấm chế phẩm cao su không lưu hóa. Tấm chế phẩm cao su không lưu hóa thu được được kẹp giữa các khuôn, và được lưu hóa ép ở nhiệt độ 150°C trong thời gian 10 phút để thu được tấm cao su lưu hóa dày 2mm.

Tấm cao su lưu hóa thu được được cắt thành mảnh thử nghiệm với hình dạng định trước, và ứng suất và độ bền kéo đứt ở 100% sức căng và ở 300% sức căng được xác định là các chỉ thị của độ bền kéo, theo JIS K6251 "Cao su, được lưu hóa hoặc nhựa nhiệt dẻo – Xác định các đặc tính ứng suất kéo-sức căng". Trị số lớn hơn chỉ ra rằng chế phẩm cao su được lưu hóa được gia cố tốt và độ bền cơ học của cao su là ưu việt.

Ví dụ 2

Quá trình được thực hiện theo cách giống như trong ví dụ 1, ngoại trừ sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể trong ví dụ 1 được thay đổi thành sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể thu được trong ví dụ sản xuất 2.

Ví dụ 3

Quá trình được thực hiện theo cách giống như trong ví dụ 1, ngoại trừ sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể trong ví dụ 1 được thay đổi thành sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể thu được trong ví dụ sản xuất 3.

Ví dụ 4

Quá trình được thực hiện theo cách giống như trong ví dụ 1, ngoại trừ sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể trong ví dụ 1 được thay đổi thành sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể thu được trong ví dụ sản xuất 4.

Ví dụ so sánh 1

Quá trình được thực hiện theo cách giống như trong ví dụ 1, ngoại trừ sợi nano

xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể trong ví dụ 1 được thay đổi thành sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy thu được trong ví dụ sản xuất so sánh 1.

Ví dụ so sánh 2

Quá trình được thực hiện theo cách giống như trong ví dụ 1, ngoại trừ sợi nano xenluloza không được trộn vào thành phần cao su trong ví dụ 1.

Bảng 1

	Ví dụ				Ví dụ so sánh	
	1	2	3	4	1	2
Bao gồm sợi nano xenluloza	Được chứa	Được chứa	Được chứa	Được chứa	Được chứa	Không được chứa
Phương pháp cải biến sợi nano xenluloza	Oxy hóa	Carboxy Metyl hóa	Oxy hóa	Oxy hóa	Oxy hóa	
Đưa nhóm hydrocacbon không no vào sợi nano xenluloza	Được đưa vào	Được đưa vào	Được đưa vào	Được đưa vào	Không được đưa vào	
Amin không no hoặc rượu không no được sử dụng trong việc ngưng tụ loại nước	Oleylamin	Oleylamin	1-hexenyl amin	Rượu Oleyl		
Ứng suất ở 100% sức căng [MPa]	3,3	3,0	3,5	2,5	1,4	0,9
Ứng suất ở 300% sức căng [MPa]	9,2	8,7	9,6	8,1	4,3	2,3
Độ bền kéo đứt [MPa]	26	27	24	24	23	22

Bảng 1 thể hiện rõ ràng phần sau đây. Trong các chế phẩm cao su được lưu hóa

ở các ví dụ từ 1 đến 4 chứa sợi nano xenluloza cải biến trong đó nhóm hydrocacbon không no được đưa vào, so với chế phẩm cao su được lưu hóa trong ví dụ so sánh 1 chứa sợi nano xenluloza cải biến trong đó nhóm hydrocacbon không no không được đưa vào, ứng suất cao cả ở 100% sức căng và ở 300% sức căng, và độ bền kéo đứt cũng cao. Không có sự chênh lệch đáng kể về ứng suất và độ bền kéo đứt giữa chế phẩm cao su lưu hóa trong ví dụ so sánh 1 và chế phẩm cao su trong ví dụ so sánh 2, trong khi ứng suất và độ bền kéo đứt của các chế phẩm cao su lưu hóa trong các ví dụ từ 1 đến 4 cao đáng kể so với chế phẩm cao su trong ví dụ so sánh 2. Các kết quả này chỉ ra rằng sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể hữu ích để gia cố chế phẩm cao su và chế phẩm cao su bao gồm sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể thể hiện độ bền cơ học thỏa đáng, và các phát hiện này có thể được sử dụng trong sản xuất chế phẩm cao su.

Yêu cầu bảo hộ

1. Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể, trong đó ít nhất một phần của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy bao gồm ít nhất một phần tử thể bất kỳ trong số phần tử thể có công thức (a) và phần tử thể có công thức (b) dưới đây:

Công thức (a): $-\text{CONH}-\text{R}^1$

Công thức (b): $-\text{COO}-\text{R}^1$

trong Công thức (a) và (b), R^1 của công thức (a) là C_{3-30} hydrocarbon được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hexenyl, nhóm dodecenyl, nhóm octadecenyl, nhóm octadecadienyl, nhóm octadecatrienyl, nhóm allyl, nhóm propenyl, nhóm undecenyl, nhóm hexadecenyl, nhóm eicosatetraenyl, nhóm docosenyl, nhóm tetramethylhexadecenyl, nhóm dimetyloctenyl, và nhóm dimetyloctadienyl, và R^1 của công thức (b) là C_{3-30} hydrocarbon có ít nhất một liên kết không no.

2. Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể theo điểm 1, trong đó sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy là sợi nano xenluloza được oxy hóa hoặc sợi nano xenluloza được carboxymetyl hóa.
3. Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể theo điểm 2, trong đó hàm lượng nhóm carboxy của sợi nano xenluloza được oxy hóa nằm trong khoảng từ 0,6 mmol/g đến 2,0 mmol/g theo khối lượng khô hoàn toàn của sợi nano xenluloza được oxy hóa.
4. Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể theo điểm 2, trong đó mức độ thể bằng nhóm carboxymetyl trên mỗi đơn vị glucoza của sợi nano xenluloza được carboxymetyl hóa nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,50.
5. Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể ít nhất là bất kỳ một trong số sản phẩm amit hóa và sản phẩm este hóa của ít nhất bất kỳ một trong số amin béo không no cũng như rượu béo không no và sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy.
6. Sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể theo điểm 5, trong đó tỷ lệ phản ứng của amin béo không no và rượu béo không no là 10%

hoặc lớn hơn.

7. Phương pháp sản xuất sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

đưa ít nhất bất kỳ một phần tử thể được chọn từ nhóm bao gồm phần tử thể có công thức (a) và phần tử thể có công thức (b) dưới đây vào ít nhất một phần của sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy; và

thực hiện việc ngưng tụ loại nước trong nước:

Công thức (a): $-\text{CONH}-\text{R}^1$

Công thức (b): $-\text{COO}-\text{R}^1$

trong Công thức (a) và (b), R^1 của công thức (a) là C_{3-30} hydrocarbon được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hexenyl, nhóm dodecenyl, nhóm octadecenyl, nhóm octadecadienyl, nhóm octadecatrienyl, nhóm allyl, nhóm propenyl, nhóm undecenyl, nhóm hexadecenyl, nhóm eicosatetraenyl, nhóm docosenyl, nhóm tetramethylhexadecenyl, nhóm dimetyloctenyl, và nhóm dimetyloctadienyl, và R^1 của công thức (b) là C_{3-30} hydrocarbon có ít nhất một liên kết không no.

8. Phương pháp sản xuất theo điểm 7,

trong đó bước ngưng tụ loại nước được thực hiện bằng cách sử dụng ít nhất một chất ngưng tụ loại nước được chọn từ nhóm gồm có 1-etyl-3-(3-dimetylaminopropyl)-carbodiimide, hydroclorua của chúng, và 4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-metylmorpholini clorua n-hydrat.

9. Phương pháp sản xuất theo điểm 7 hoặc 8,

trong đó việc đưa ít nhất một phần tử thể được chọn từ nhóm gồm có phần tử thể có công thức (a) và phần tử thể có công thức (b) được thực hiện bằng cách đưa ít nhất bất kỳ một trong số amin béo không no và rượu béo không no vào sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy.

10. Phương pháp sản xuất theo điểm 9,

trong đó tỷ lệ phản ứng của amin béo không no và rượu béo không no là 10% hoặc lớn hơn.

11. Phương pháp sản xuất tạo ra chế phẩm cao su, trong đó phương pháp này bao gồm:

bước sản xuất sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể bằng phương pháp sản xuất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 10; và

bước thực hiện sự lưu hóa sau khi ngưng tụ loại nước.

12. Chế phẩm cao su chứa:

sợi nano xenluloza cải biến chứa nhóm carboxy được thể theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6; và

thành phần cao su.

13. Chế phẩm cao su theo điểm 12, trong đó chế phẩm này còn chứa lưu huỳnh.