



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

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

(11)



1-0037448

(51)⁷ C08L 21/00; C08K 5/17; C08L 7/00;
C08K 3/10; C08L 1/02

(13) B

(21) 1-2019-04403

(22) 07/02/2018

(86) PCT/JP2018/004266 07/02/2018

(87) WO/2018/147342 16/08/2018

(30) 2017-022495 09/02/2017 JP

(45) 27/11/2023 428

(43) 25/11/2019 380A

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

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

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

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

(54) CHẾ PHẨM CAO SU VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẾ PHẨM NÀY

(57) Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm cao su chứa thành phần cao su và sợi trên cơ sở xenluloza và có độ bền rất tốt. Cụ thể là, sáng chế đề xuất chế phẩm cao su chứa thành phần (A): sợi nano xenluloza cải biến, thành phần (B): chất hoạt động bề mặt, thành phần (C): kim loại đa hóa trị, và thành phần (D): thành phần cao su và phương pháp sản xuất chúng. Thành phần (A) tốt hơn là bao gồm sợi nano xenluloza chứa nhóm carboxy như sợi nano xenluloza đã oxy hóa và sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

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

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chế phẩm cao su chứa thành phần cao su và sợi trên cơ sở xenluloza đã được biết đến là có độ bền cơ học rất tốt. Ví dụ, tư liệu sáng chế 1 minh họa rằng hỗn hợp cao su/hạt nhựa cô đặc sợi ngắn trong đó sợi ngắn được phân tán đều trong cao su có thể được tạo ra bằng cách trộn dung dịch phân tán thu được bằng cách tạo sợi sợi ngắn có đường kính sợi trung bình nhỏ hơn $0,5\mu\text{m}$ trong nước với mũ cao su và sấy hỗn hợp thu được và tư liệu cũng minh họa rằng chế phẩm cao su có sự cân bằng các đặc tính gia cố cao su và độ chịu mài rất tốt có thể được sản xuất từ hỗn hợp này.

Nói chung, thành phần cao su có độ tương thích rất kém với sợi trên cơ sở xenluloza. Ví dụ, tư liệu sáng chế 2 minh họa rằng nhờ bổ sung sợi nano xenluloza và chất liên kết silan vào thành phần cao su mà khả năng phân tán trở nên tốt hơn. Tư liệu sáng chế 3 minh họa rằng sợi xenluloza nhỏ cải biến thu được bằng cách xử lý sợi xenluloza nhỏ chứa nhóm carboxy với lượng tiền định của nhóm carboxy bằng chất xử lý cải biến kỵ nước có nhóm hydrocarbon có khả năng phân tán tốt trong thành phần cao su khi trộn với thành phần cao su.

Tài liệu viện dẫn

Tư liệu sáng chế

Tư liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật số. 2006-206864

Tư liệu sáng chế 2: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật số. 2009-191198

Tư liệu sáng chế 3: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật số. 2014-125607

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Để ứng dụng chế phẩm cao su thông thường chứa thành phần cao su và sợi trên cơ sở xenluloza trong nhiều lĩnh vực thì cần cải thiện thêm độ bền. Trong quá trình sản xuất công nghiệp cao su, hạt nhựa cô đặc được tạo ra bằng cách đông tụ

mủ. Trường hợp chế phẩm cao su chứa sợi trên cơ sở xenluloza, việc tạo ra hạt nhựa cô đặc đồng nhất gặp khó khăn do sự tách sợi trên cơ sở xenluloza trong quá trình đông tụ và, ngoài ra, làm tăng mức giảm tác dụng gia cố của sợi xenluloza ở cao su lưu hóa.

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm cao su có độ bền rất tốt và chứa thành phần cao su và sợi trên cơ sở xenluloza.

Giải quyết vấn đề

Sáng chế đề xuất các các đối tượng sau nêu trong các mục từ [1] đến [13].

[1] Chế phẩm cao su chứa các thành phần (A) đến (D) sau:

Thành phần (A): sợi nano xenluloza cải biến;

Thành phần (B): chất hoạt động bề mặt;

Thành phần (C): kim loại đa hóa trị; và

Thành phần (D): thành phần cao su.

[2] Chế phẩm theo mục [1], trong đó thành phần (A) chứa sợi nano xenluloza đã oxy hóa.

[3] Chế phẩm theo mục [2], trong đó lượng nhóm carboxy trong sợi nano xenluloza đã oxy hóa là nằm trong khoảng từ 0,5mmol/g đến 3,0mmol/g so với khối lượng khô hoàn toàn của của sợi nano xenluloza đã oxy hóa.

[4] Chế phẩm theo mục [1], trong đó thành phần (A) bao gồm sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa.

[5] Chế phẩm theo mục [4], trong đó mức thế bằng nhóm carboxymetyl mỗi đơn vị glucoza của sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,50.

[6] Chế phẩm theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5], trong đó thành phần (B) bao gồm chất hoạt động bề mặt cation hoặc chất hoạt động bề mặt lưỡng tính.

[7] Chế phẩm theo mục [6], trong đó thành phần (B) bao gồm amin béo.

[8] Chế phẩm theo mục [7], trong đó thành phần (B) bao gồm ít nhất một amin béo được chọn từ nhóm bao gồm oleylamin, stearylamin, tetradexylamin, 1-hexenylamin, 1-dodexenylamin, 9,12-octadecadienylamin), 9,12,15-octadecatrienylamin, linoleylamin, dodexylamin, và propylamin.

[9] Chế phẩm theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [8], trong đó thành phần (C) bao gồm ít nhất một kim loại được chọn từ các kim loại hóa trị hai và hóa trị ba.

[10] Chế phẩm theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [9], trong đó thành phần (D) bao gồm ít nhất một cao su được chọn từ nhóm bao gồm cao su tự nhiên, cao su tự nhiên đã cải biến, cao su tổng hợp, và cao su tổng hợp đã cải biến.

[11] Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

 tạo ra một hỗn hợp bằng cách trộn thành phần cao su với sợi nano xenluloza cải biến;

 bổ sung chất hoạt động bề mặt vào hỗn hợp; và

 bổ sung kim loại đa hóa trị vào hỗn hợp và đông tụ hỗn hợp thu được để tạo ra sản phẩm đã đông tụ.

[12] Phương pháp theo mục [11], trong đó phương pháp này còn bao gồm bước loại nước sau bước đông tụ.

[13] Phương pháp theo mục [11] hoặc [12], trong đó phương pháp này còn bao gồm bước lưu hóa sản phẩm đã đông tụ.

Hiệu quả có lợi từ sáng chế

Theo sáng chế, chế phẩm cao su chứa thành phần cao su và sợi nano xenluloza cải biến và có độ bền rất tốt và phương pháp sản xuất chế phẩm này được đề cập.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chế phẩm cao su theo sáng chế chứa các thành phần (A) đến (D) sau:

Thành phần (A): sợi nano xenluloza cải biến;

Thành phần (B): chất hoạt động bề mặt;

Thành phần (C): kim loại đa hóa trị; và

Thành phần (D): thành phần cao su.

<Thành phần (A): Sợi nano xenluloza cải biến>

Sợi nano xenluloza cải biến được dùng để chỉ sợi nhỏ trong đó xenluloza đã cải biến đóng vai trò là nguyên liệu thô. Đường kính sợi trung bình của sợi nano xenluloza cải biến không bị giới hạn cụ thể. Đường kính sợi trung bình đo được

theo chiều dài thường nằm trong khoảng từ 2nm đến 500nm và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2nm đến 50nm. Chiều dài sợi trung bình đo được của sợi nano xenluloza cải biến không bị giới hạn cụ thể. Chiều dài sợi trung bình đo được tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50nm đến 2.000nm. Đường kính sợi trung bình đo được theo chiều dài và chiều dài sợi trung bình đo được theo chiều dài (sau đây, đơn giản được gọi là "đường kính sợi trung bình" và "chiều dài sợi trung bình") được xác định bằng cách quan sát các sợi riêng rẽ nhờ kính hiển vi lực nguyên tử (atomic force microscope-AFM) hoặc kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Tỷ lệ co trung bình của sợi nano xenluloza cải biến là 10 hoặc lớn hơn. Giới hạn trên không bị giới hạn cụ thể và là 1.000 hoặc thấp hơn. Tỷ lệ co trung bình có thể được tính toán theo công thức sau.

(Công thức)

Tỷ lệ co trung bình = Chiều dài sợi trung bình/Đường kính sợi trung bình

Xenluloza đã cải biến được tạo ra bằng cách cải biến xenluloza có trong các nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza. Nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza có thể là nguyên liệu bao gồm xenluloza và không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ về nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza bao gồm thực vật, động vật (ví dụ, hải tiêu), tảo, vi sinh vật (ví dụ, vi khuẩn sinh axit axetic (*acetobacter*)), và các sản phẩm có nguồn gốc từ các sản phẩm vi khuẩn. Ví dụ về nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza có nguồn gốc từ thực vật bao gồm gỗ, tre, cây gai dầu, cây đay, cây dâm bụt Ấn Độ, các chất thải còn lại trên đất nông nghiệp, vải và bột giấy (ví dụ, bột giấy bìa từ cây gỗ mềm không được tẩy trắng (bột giấy bìa không được tẩy trắng Nadelholz (NUKP)), bột giấy bìa từ cây gỗ mềm được tẩy trắng (bột giấy bìa được tẩy trắng Nadelholz (NBKP)), bột giấy bìa từ cây gỗ cứng không được tẩy trắng (bột giấy bìa không được tẩy trắng Laubholz (LUKP)), bột giấy bìa từ cây gỗ cứng đã được tẩy trắng (bột giấy bìa được tẩy trắng Laubholz (LBKP)), bột giấy sulfite từ cây gỗ mềm không được tẩy trắng (bột giấy sulfite không được tẩy trắng Nadelholz (NUSP)), bột giấy sulfite từ cây gỗ mềm được tẩy trắng (bột sulfite được tẩy trắng Nadelholz (NBSP)), bột nhiệt cơ (TMP), bột giấy tái chế, và giấy loại). Nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza có thể là nguyên liệu bất kỳ trong số các nguyên liệu thô hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza. Nguyên liệu thô trên

cơ sở xenluloza có nguồn gốc từ thực vật hoặc vi sinh vật được ưu tiên hơn, nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza có nguồn gốc từ thực vật được ưu tiên hơn nữa, và bột giấy cũng được ưu tiên.

Nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza thường bao gồm xenluloza dạng sợi (sợi trên cơ sở xenluloza). Đường kính sợi trung bình của sợi trên cơ sở xenluloza không bị giới hạn cụ thể. Đường kính sợi trung bình của nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza có nguồn gốc từ bột giấy bìa từ cây gỗ mềm, là bột giấy nói chung, thường nằm trong khoảng từ 30 μ m đến 60 μ m và đường kính sợi trung bình của nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza có nguồn gốc từ bột giấy bìa từ cây gỗ cứng thường nằm trong khoảng từ 10 μ m đến 30 μ m. Đường kính sợi trung bình của nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza có nguồn gốc từ bột giấy thu được từ quy trình tinh chế nói chung ngoài bột giấy bìa từ cây gỗ mềm và bột giấy bìa từ cây gỗ cứng thường là khoảng 50 μ m.

Xenluloza có ba nhóm hydroxy mỗi đơn vị glucoza và có thể được cải biến theo cách khác. Ví dụ về phương pháp cải biến (thường là cải biến hóa học) bao gồm oxy hóa, ete hóa, este hóa như phosphoryl hóa, liên kết với silan, flo hóa, và cation hóa. Trong số các phương pháp cải biến này, oxy hóa (carboxyl hóa), ete hóa (ví dụ, carboxymetyl hóa), cation hóa, và este hóa được ưu tiên và oxy hóa (carboxyl hóa) và carboxymetyl hóa được ưu tiên hơn nữa.

[Oxy hóa (carboxyl hóa)]

Xenluloza đã cải biến (xenluloza đã oxy hóa) và sợi nano xenluloza cải biến (sợi nano xenluloza đã oxy hóa) thu được bằng cách oxy hóa tốt hơn là có cấu trúc trong đó ít nhất một trong số các nhóm hydroxy trong xenluloza được oxy hóa chọn lọc.

Trong sợi nano xenluloza đã oxy hóa, ít nhất một trong số các nhóm hydroxy trong vòng glucopyranoza tạo nên xenluloza tốt hơn là có nhóm carboxy và nguyên tử cacbon ở vị trí số 6 ở ít nhất một vòng glucopyranoza tạo nên xenluloza tốt hơn là cacbon carbonyl trong nhóm carboxy.

Lượng nhóm carboxy trong xenluloza đã oxy hóa và sợi nano xenluloza đã oxy hóa tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,5mmol/g, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,6mol/g hoặc lớn hơn hoặc bằng 0,8mmol/g, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng

1,0mmol/g so với khối lượng khô hoàn toàn. Giới hạn trên của lượng này tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 3,0mmol/g, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 2,5mmol/g, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 2,0mmol/g. Do đó, lượng này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5mmol/g đến 3,0mmol/g, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,6mmol/g đến 2,0mmol/g hoặc nằm trong khoảng từ 0,8mmol/g đến 2,5mmol/g, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,0mmol/g đến 2,0mmol/g. Lượng nhóm carboxy trong sợi nano xenluloza đã oxy hóa thường có giá trị bằng giá trị của xenluloza đã oxy hóa trước khi tách sợi.

Ví dụ về phương pháp đo lượng nhóm carboxy sẽ được mô tả dưới đây. Giống như dung dịch nước phân tán, 60mL huyền phù đặc của xenluloza đã oxy hóa 0,5% khối lượng được điều chế, và dung dịch nước axit clohydric 0,1M được bổ sung vào huyền phù đặc để điều chỉnh độ pH đến 2,5. Sau đó, dung dịch nước natri hydroxit 0,05N được bổ sung nhỏ giọt vào huyền phù đặc và đo độ dẫn điện cho đến khi pH đạt đến 11. Lượng nhóm carboxy có thể được tính toán theo công thức sau từ lượng natri hydroxit (a) được tiêu thụ ở giai đoạn trung hòa axit yếu trong đó độ dẫn điện được thay đổi dần dần.

(Công thức)

Lượng nhóm carboxy [mmol/g trong xenluloza đã oxy hóa hoặc sợi nano xenluloza đã oxy hóa] = $a \text{ [mL]} \times 0,05 / \text{khối lượng của xenluloza đã oxy hóa hoặc sợi nano xenluloza đã oxy hóa [g]}$

Phương pháp oxy hóa không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ về phương pháp oxy hóa nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza bao gồm phương pháp trong đó nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza được oxy hóa trong nước bằng cách sử dụng chất oxy hóa khi có mặt hợp chất N-oxyl và ít nhất bromua hoặc ioda. Theo phương pháp này, nguyên tử cacbon có nhóm hydroxy bậc một ở vị trí C6 của vòng glucopyranoza trên bề mặt xenluloza được oxy hóa chọn lọc để tạo ra nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nhóm aldehyt, nhóm carboxy, và nhóm carboxylat. Nồng độ của nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza trong phản ứng không bị giới hạn cụ thể và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 5% khối lượng.

Hợp chất N-oxyl được dùng để chỉ hợp chất có khả năng tạo ra gốc nitroxy. Ví dụ về hợp chất N-oxyl bao gồm gốc 2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidin-N-oxy (sau

đây, được gọi là "TEMPO") hoặc gốc 4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidin-N-oxy (sau đây, được gọi là "4-hydroxy TEMPO"). Giống như hợp chất N-oxy, hợp chất bất kỳ có thể được sử dụng miễn là hợp chất này thúc đẩy phản ứng oxy hóa đích.

Lượng hợp chất N-oxy được sử dụng có thể là lượng cần để xúc tác phản ứng oxy hóa xenluloza dùng làm nguyên liệu thô. Ví dụ, tốt hơn là lượng này lớn hơn hoặc bằng 0,01mmol và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,02mmol so với 1g xenluloza khô hoàn toàn. Tốt hơn là, giới hạn trên của lượng này nhỏ hơn hoặc bằng 10mmol, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1mmol, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,5mmol. Do đó, tốt hơn là lượng hợp chất N-oxy được sử dụng nằm trong khoảng từ 0,01mmol đến 10mmol, tốt hơn nữa là từ 0,01mmol đến 1mmol, và tốt hơn nữa là từ 0,02mmol đến 0,5mmol so với 1g xenluloza khô hoàn toàn.

Bromua là hợp chất chứa brom và ví dụ về các hợp chất bromua bao gồm các bromua kim loại kiềm được ion hóa bằng cách phân ly trong nước. Ngoài ra, iodua là hợp chất chứa iot và ví dụ về hợp chất iodua bao gồm các iodua kim loại kiềm. Lượng hợp chất bromua hay iodua được sử dụng không bị giới hạn cụ thể và có thể được chọn trong khoảng mà có thể thúc đẩy phản ứng oxy hóa. Tổng lượng bromua và iodua tốt hơn nếu lớn hơn hoặc bằng 0,1mmol và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,5mmol so với 1g xenluloza khô hoàn toàn. Tốt hơn là, giới hạn trên của lượng này nhỏ hơn hoặc bằng 100mmol, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 10mmol, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 5mmol. Do đó, tốt hơn là tổng lượng bromua và iodua nằm trong khoảng từ 0,1mmol đến 100mmol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1mmol đến 10mmol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5mmol đến 5mmol so với 1g xenluloza khô hoàn toàn.

Chất oxy hóa không bị giới hạn cụ thể và ví dụ về chất oxy hóa bao gồm halogen, axit hypohalous, axit halous, axit perhalogen, các muối của chúng, halogen oxit, và peroxit. Trong số các hợp chất này, axit hypohalous hoặc các muối của chúng được ưu tiên, axit hypoclorous hoặc các muối của chúng được ưu tiên hơn nữa, và natri hypoclorit được ưu tiên hơn nữa vì các nguyên liệu này có chi phí rẻ và có gánh nặng lên môi trường thấp. Tốt hơn là, lượng chất oxy hóa được sử dụng lớn hơn hoặc bằng 0,5mmol, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1mmol, và tốt hơn nữa là

lớn hơn hoặc bằng 3mmol so với 1g xenluloza khô hoàn toàn. Tốt hơn là giới hạn trên của lượng này nhỏ hơn hoặc bằng 500mmol, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 50mmol, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 25mmol, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 10mmol. Do đó, tốt hơn là lượng chất oxy hóa được sử dụng nằm trong khoảng từ 0,5mmol đến 500mmol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5mmol đến 50mmol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1mmol đến 25mmol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3mmol đến 10mmol so với 1g xenluloza khô hoàn toàn. Trong trường hợp nếu hợp chất N-oxyl được sử dụng, tốt hơn là lượng chất oxy hóa được sử dụng lớn hơn hoặc bằng 1mol so với 1mol hợp chất N-oxyl và tốt hơn là giới hạn trên của lượng này là nhỏ hơn hoặc bằng 40mol. Do đó, tốt hơn là lượng chất oxy hóa được sử dụng nằm trong khoảng từ 1mol đến 40mol so với 1 mol hợp chất N-oxyl.

Các điều kiện như độ pH và nhiệt độ trong phản ứng oxy hóa không bị giới hạn cụ thể. Nói chung, phản ứng oxy hóa diễn ra một cách hiệu quả ngay cả trong các điều kiện tương đối nhẹ. Tốt hơn là nhiệt độ phản ứng cao hơn hoặc bằng 4°C và tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 15°C. Tốt hơn là, giới hạn trên của nhiệt độ này thấp hơn hoặc bằng 40°C và tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 30°C. Do đó, tốt hơn là nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 4°C đến 40°C và có thể nằm trong khoảng từ 15°C đến 30°C, tức là, nhiệt độ trong phòng. Độ pH của dung dịch phản ứng tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 8 và tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 10. Tốt hơn là, giới hạn trên của độ pH thấp hơn hoặc bằng 12 và tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 11. Do đó, độ pH của dung dịch phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 8 đến 12 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 11. Thông thường, vì phản ứng oxy hóa vẫn tiếp diễn, nên các nhóm carboxy được tạo ra ở xenluloza, vì thế độ pH của dung dịch phản ứng có xu hướng bị giảm. Do đó, để thúc đẩy hiệu quả phản ứng oxy hóa, độ pH của dung dịch phản ứng tốt hơn là được duy trì trong khoảng trên đây bằng cách bổ sung dung dịch nước kiềm như dung dịch nước natri hydroxit. Môi trường phản ứng trong quá trình oxy hóa tốt hơn là nước vì dễ xử lý và khó xuất hiện các phản ứng phụ.

Thời gian phản ứng trong phản ứng oxy hóa có thể được đặt phù hợp theo mức độ tiếp diễn của phản ứng oxy hóa và thường là 0,5 giờ hoặc nhiều hơn. Giới

hạn trên của thời gian phản ứng thường ít hơn hoặc bằng 6 giờ và tốt hơn là ít hơn hoặc bằng 4 giờ. Do đó, thời gian phản ứng trong phản ứng oxy hóa thường nằm trong khoảng từ 0,5 giờ đến 6 giờ và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 giờ đến 4 giờ. Phản ứng oxy hóa có thể được tiến hành riêng trong hai hoặc nhiều giai đoạn của phản ứng. Ví dụ, bằng cách oxy hóa xenluloza đã oxy hóa thu được bằng cách lọc sau khi kết thúc phản ứng ở giai đoạn thứ nhất trong cùng điều kiện phản ứng hoặc trong các điều kiện phản ứng khác nhau, xenluloza đã oxy hóa có thể được oxy hóa một cách hiệu quả mà không cần ức chế phản ứng do natri clorua được sinh ra dưới dạng sản phẩm phụ ở giai đoạn đầu của phản ứng.

Theo một ví dụ khác về phương pháp carboxyl hóa (oxy hóa), oxy hóa bằng ozon được lấy làm ví dụ. Bằng phản ứng oxy hóa này, các nguyên tử cacbon có ít nhất các nhóm hydroxy ở vị trí 2 và vị trí 6 của vòng glucopyranoza tạo nên xenluloza được oxy hóa và, đồng thời, quá trình phân hủy chuỗi xenluloza xảy ra. Xử lý bằng ozon thường được tiến hành bằng cách cho khí chứa ozon tiếp xúc với nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza.

Xử lý bằng ozon thường được tiến hành bằng cách cho khí chứa ozon tiếp xúc với nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza. Nồng độ ozon trong khí này tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 50g/m^3 . Tốt hơn là, giới hạn trên của nồng độ ozon thấp hơn hoặc bằng 250g/m^3 và tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 220g/m^3 . Do đó, nồng độ ozon trong khí này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50g/m^3 đến 250g/m^3 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50g/m^3 đến 220g/m^3 . Lượng ozon được bổ sung tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,1 phần khối lượng và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc 5 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của lượng chất rắn của nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza. Giới hạn trên của lượng này thường nhỏ hơn hoặc bằng 30 phần khối lượng. Do đó, lượng ozon được bổ sung tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 phần khối lượng đến 30 phần khối lượng và tốt hơn nữa là từ 5 phần khối lượng đến 30 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của lượng chất rắn trong nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza. Nhiệt độ xử lý bằng ozon thường cao hơn hoặc bằng 0°C và tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 20°C . Giới hạn trên của nhiệt độ này thường thấp hơn hoặc bằng 50°C . Do đó, tốt hơn là nhiệt độ xử lý bằng ozon nằm trong khoảng từ 0°C đến 50°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20°C đến 50°C .

Thời gian xử lý bằng ozon thường nhiều hơn hoặc bằng 1 phút và tốt hơn là nhiều hơn hoặc bằng 30 phút. Giới hạn trên của thời gian này thường ít hơn hoặc bằng 360 phút. Do đó, thời gian xử lý bằng ozon thường nằm trong khoảng từ 1 phút đến 360 phút và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 phút đến 360 phút. Các điều kiện xử lý bằng ozon trong khoảng được mô tả trên đây có thể ngăn ngừa sự oxy hóa và phân hủy xenluloza quá mức và có thể cải thiện hiệu suất xenluloza đã oxy hóa.

Xenluloza đã xử lý bằng ozon có thể còn được oxy hóa thêm bằng cách sử dụng chất oxy hóa. Chất oxy hóa được sử dụng để xử lý oxy hóa thêm không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ về chất oxy hóa bao gồm các hợp chất trên cơ sở clo như clo dioxit và natri clorit, oxy, hydro peroxit, axit persulfuric, và axit peraxetic. Ví dụ về các phương pháp xử lý oxy hóa thêm bao gồm phương pháp tạo ra dung dịch chất oxy hóa bằng cách hòa tan chất oxy hóa trong nước hoặc dung môi hữu cơ phân cực như rượu, và ngâm nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza trong dung dịch chất oxy hóa. Lượng nhóm carboxy, nhóm carboxylat, và nhóm aldehyt có trong sợi nano xenluloza đã oxy hóa có thể được điều chỉnh bằng cách kiểm soát các điều kiện oxy hóa như lượng chất oxy hóa được bổ sung và thời gian phản ứng.

Tốt hơn nếu sản phẩm sau khi oxy hóa được xử lý loại muối. Có thể tiến hành loại muối ở thời điểm bất kỳ trước khi tách sợi và sau khi tách sợi được mô tả dưới đây. Loại muối có nghĩa là muối (ví dụ, muối natri) có trong sản phẩm phản ứng (dạng muối) được thay thế bằng proton để tạo thành sản phẩm loại axit. Ví dụ về phương pháp loại muối sau khi oxy hóa bao gồm phương pháp điều chỉnh hệ phản ứng đến axit và phương pháp cho xenluloza đã cải biến hoặc sợi nano xenluloza cải biến tiếp xúc với nhựa trao đổi cation. Trong trường hợp mà hệ phản ứng được điều chỉnh đến axit, độ pH của hệ phản ứng tốt hơn là được điều chỉnh đến mức nằm trong khoảng từ 2 đến 6, tốt hơn nữa là từ 2 đến 5, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,3 đến 5. Để điều chỉnh hệ phản ứng đến axit, thường sử dụng axit (ví dụ, các axit vô cơ như axit sulfuric, axit clohydric, axit nitric, axit sulfuro, axit nitơ, hoặc axit phosphoric; và axit hữu cơ như axit axetic, axit lactic, axit oxalic, axit xitric, hoặc axit formic). Sau khi bổ sung axit, có thể xử lý bằng cách rửa thích hợp hỗn hợp thu được. Giống như nhựa trao đổi cation, nhựa trao đổi

ion axit mạnh hoặc nhựa trao đổi ion axit yếu có thể được sử dụng miễn là các ion đối là H^+ . Tỷ lệ xenluloza đã cải biến và nhựa trao đổi cation khi cả hai được tiếp xúc với nhau không bị giới hạn cụ thể. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể đưa ra tỷ lệ thích hợp từ quan điểm trên rằng việc thay thế proton được tiến hành một cách hiệu quả. Nhựa trao đổi cation sau khi tiếp xúc có thể được thu hồi bằng các phương pháp thông thường như lọc hút.

[Ete hóa]

Ví dụ về quá trình ete hóa bao gồm ete hóa bằng cách carboxymetyl hóa, ete hóa bằng cách metyl hóa, ete hóa bằng cách etyl hóa, ete hóa bằng cách xanoetyl hóa, ete hóa bằng cách hydroxyetyl hóa, ete hóa bằng cách hydroxypropyl hóa, ete hóa bằng cách etylhydroxyetyl hóa, và ete hóa bằng cách hydroxypropylmetyl hóa. Theo một ví dụ, phương pháp carboxymetyl hóa sẽ được mô tả dưới đây.

Xenluloza đã cải biến (xenluloza carboxymetyl hóa) và sợi nano xenluloza (sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa) thu được bằng cách carboxymetyl hóa tốt hơn là có cấu trúc trong đó ít nhất một trong số các nhóm hydroxy trong xenluloza có cấu trúc được carboxymetyl hóa.

Mức thế bằng nhóm carboxymetyl mỗi đơn vị glucoza khan của xenluloza đã carboxymetyl hóa và sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 0,01, tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 0,05, và tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 0,10. Tốt hơn là, giới hạn trên của mức thế là thấp hơn hoặc bằng 0,50, tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 0,40, và tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 0,35. Do đó, mức 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, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,10 đến 0,35. Mức thế bằng nhóm carboxymetyl của sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa thường có giá trị bằng giá trị của xenluloza đã carboxymetyl hóa trước khi tách sợi.

Mức thế bằng nhóm carboxymetyl mỗi đơn vị glucoza được đánh giá, ví dụ, bằng phương pháp sau. Đó là, 1) 2,0g xenluloza đã carboxymetyl hóa (khô hoàn toàn) được cân chính xác và cho vào bình Erlenmeyer đã đóng nắp có dung tích 300mL. 2) Bổ sung 100mL dung dịch được điều chế bằng cách bổ sung 100mL axit nitric đậm đặc (loại đặc biệt) vào 1.000mL metanol vào xenluloza carboxymetyl

hóa đã cho vào và lắc hỗn hợp thu được trong 3 giờ để điều chế xenluloza đã carboxymetyl hóa có các nhóm carboxy (sau đây, được gọi là xenluloza đã carboxymetyl hóa loại axit) từ muối carboxymetyl xenluloza (xenluloza carboxymetyl hóa). 3) Chính xác là 1,5g đến 2,0g xenluloza đã carboxymetyl hóa loại axit (khô hoàn toàn) được cân và cho vào bình Erlenmeyer đã đóng nắp có dung tích 300mL. 4) Xenluloza đã carboxymetyl hóa loại axit được làm ẩm bằng 15mL metanol 80% và 100mL NaOH 0,1N được bổ sung vào hỗn hợp đã làm ẩm, sau đó lắc hỗn hợp thu được ở nhiệt độ trong phòng trong 3 giờ. 5) Chuẩn độ ngược NaOH dư được tiến hành bằng H₂SO₄ 0,1N sử dụng phenolphthalein làm chỉ thị. 6) Mức thế bằng nhóm carboxymetyl (DS) được tính toán theo công thức sau:

(Công thức)

$$A = [(100 \times F' - (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,1N}) (\text{mL}) \times F) \times 0,1] / (\text{Khối lượng khô hoàn toàn của xenluloza đã carboxymetyl hóa loại axit (g)})$$

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

A: Lượng NaOH 1N (mL) cần để trung hòa 1g xenluloza đã carboxymetyl hóa loại axit

F: Hệ số của H₂SO₄ 0,1N

F': Hệ số của NaOH 0,1N

Phương pháp carboxymetyl hóa không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ về phương pháp carboxymetyl hóa bao gồm phương pháp trong đó nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza dùng làm nguyên liệu ban đầu được ngâm kiềm và sau đó được ete hóa. Theo phương pháp này, thường sử dụng dung môi. Ví dụ về dung môi bao gồm nước, rượu (ví dụ, rượu bậc thấp), và dung môi hỗn hợp của chúng. 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 trộn rượu bậc thấp trong dung môi hỗn hợp tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60% khối lượng đến 95% khối lượng. Lượng dung môi thường lớn hơn hoặc bằng 3 lần khối lượng so với nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza. Giới hạn trên của lượng này không bị giới hạn cụ thể và thường nhỏ hơn hoặc bằng 20 lần khối lượng. Do đó, lượng dung môi tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 lần đến 20 lần khối lượng.

Quá trình ngâm kiềm thường được tiến hành bằng cách trộn nguyên liệu ban

đầu và chất ngậm kiềm. Ví dụ về chất ngậm kiềm bao gồm hydroxit kim loại kiềm như natri hydroxit và kali hydroxit. Lượng chất ngậm kiềm được sử dụng tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,5 lần mol, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1,0 lần mol, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1,5 lần mol mỗi gốc glucoza khan dùng làm nguyên liệu ban đầu. Giới hạn trên của lượng này thường nhỏ hơn hoặc bằng 20 lần mol, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 10 lần mol, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 5 lần mol. Do đó, lượng chất ngậm kiềm được sử dụng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 lần mol đến 20 lần mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,0 lần mol đến 10 lần mol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,5 lần mol đến 5 lần mol.

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

Phản ứng ete hóa thường được tiến hành bằng cách bổ sung chất carboxymetyl hóa vào hệ phản ứng sau khi ngậm kiềm. Các ví dụ được ưu tiên về chất carboxymetyl hóa bao gồm axit monocloaxetic và natri monocloaxetat.

Lượng chất carboxymetyl hóa được bổ sung tốt hơn là thường lớn hơn hoặc bằng 0,05 lần mol, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,5 lần mol, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,8 lần mol mỗi gốc glucoza của xenluloza có trong nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza. Giới hạn trên của lượng này thường nhỏ hơn hoặc bằng 10,0 lần mol, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 5 lần mol, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 3 lần mol. Do đó, lượng chất carboxymetyl hóa được bổ sung tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 lần mol đến 10,0 lần mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 lần mol đến 5 lần mol, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,8 lần khối lượng đến 3 lần mol. Nhiệt độ phản ứng thường cao hơn hoặc bằng 30°C và tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 40°C . Giới hạn trên của nhiệt độ phản ứng là thấp

hơn hoặc bằng 90°C và tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 80°C. Do đó, nhiệt độ phản ứng thường nằm trong khoảng từ 30°C đến 90°C và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40°C đến 80°C. Thời gian phản ứng thường là nhiều hơn hoặc bằng 30 phút và tốt hơn là nhiều hơn hoặc bằng 1 giờ. Giới hạn trên của thời gian phản ứng thường ít hơn hoặc bằng 10 giờ và tốt hơn là ít hơn hoặc bằng 4 giờ. 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 suốt phản ứng carboxymetyl hóa, nếu cần.

Sản phẩm sau khi ete hóa tốt hơn là được xử lý loại muối. Loại muối có thể được tiến hành ở thời điểm bất kỳ trước và sau khi tách sợi được mô tả dưới đây. Loại muối có nghĩa là muối (ví dụ, muối natri) có trong sản phẩm phản ứng (dạng muối) được thay thế bằng proton để tạo thành sản phẩm loại axit. Ví dụ về phương pháp loại muối sau khi ete hóa (ví dụ, carboxymetyl hóa) bao gồm phương pháp cho xenluloza đã cải biến hoặc sợi nano xenluloza cải biến tiếp xúc với nhựa trao đổi cation. Giống như nhựa trao đổi cation, nhựa trao đổi ion axit mạnh hoặc nhựa trao đổi ion axit yếu có thể được sử dụng miễn là các ion đối là H^+ . Tỷ lệ của xenluloza đã cải biến và nhựa trao đổi cation nếu cả hai được tiếp xúc với nhau không bị giới hạn cụ thể. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể đưa ra một tỷ lệ thích hợp dựa vào quan điểm rằng việc thay thế proton được tiến hành một cách hiệu quả. Theo một ví dụ, pH của dung dịch nước phân tán sau khi bổ sung nhựa trao đổi cation có thể được điều chỉnh để tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 6 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến 5 đối với dung dịch nước phân tán sợi nano xenluloza cải biến. Nhựa trao đổi cation sau khi tiếp xúc có thể được thu hồi bằng các phương pháp thông thường như lọc hút.

[Cation hóa]

Xenluloza đã cải biến (xenluloza được cation hóa) và sợi nano xenluloza (sợi nano xenluloza được cation hóa) thu được bằng cách cation hóa có thể chứa ít nhất một nhóm cation như amoni, phosphoni, và sulfoni hoặc nhóm có nhóm cation, tốt hơn là chứa ít nhất một nhóm có amoni, và tốt hơn nữa là chứa ít nhất một nhóm có amoni bậc bốn.

Mức thế bằng nhóm cation mỗi đơn vị glucoza của xenluloza được cation

hóa và sợi nano xenluloza được cation hóa tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 0,01, tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 0,02, và tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 0,03. Giới hạn trên của mức thế tốt hơn là thấp hơn hoặc bằng 0,40, tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 0,30, và tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 0,20. Do đó, mức thế bằng nhóm cation tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,40, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,30, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,20. Việc đưa nhóm thế cation vào xenluloza gây ra hiện tượng đẩy điện tử của các xenluloza với nhau. Do đó, xenluloza đã cải biến (xenluloza được cation hóa) mà được đưa nhóm thế cation vào có thể được tách sợi nano một cách dễ dàng. Xenluloza đã cải biến có mức thế bằng nhóm cation mỗi đơn vị glucoza cao hơn hoặc bằng 0,01 có thể đạt được sự tách sợi nano thích hợp. Mặt khác, xenluloza đã cải biến có mức thế bằng nhóm cation mỗi đơn vị glucoza thấp hơn hoặc bằng 0,40 làm cho quá trình trương nở hoặc hòa tan bị giảm. Điều này cho phép dạng sợi được duy trì và do đó ngăn ngừa được tình trạng không thể tạo ra sản phẩm dạng sợi nano. Mức thế bằng nhóm cation của sợi nano xenluloza được cation hóa thường có giá trị bằng giá trị của xenluloza được cation hóa trước khi tách sợi.

Mức thế bằng nhóm cation mỗi đơn vị glucoza của xenluloza được cation hóa và sợi nano xenluloza được cation hóa có thể được điều chỉnh bằng lượng chất cation hóa được bổ sung và tỷ lệ thành phần của nước hoặc rượu. Mức thế bằng nhóm cation được dùng để chỉ số các nhóm thế được đưa vào mỗi cấu trúc đơn vị (vòng glucopyranoza) tạo nên xenluloza. Đó là, mức thế bằng nhóm cation được hiểu là "giá trị thu được bằng cách lấy số mol nhóm thế đưa vào chia cho tổng số mol nhóm hydroxy trong vòng glucopyranoza". Xenluloza tinh khiết có ba nhóm hydroxy mà có thể được thế mỗi cấu trúc đơn vị (vòng glucopyranoza) và do đó giá trị tối đa theo lý thuyết của mức thế bằng nhóm cation là 3 (giá trị tối thiểu bằng 0).

Ví dụ về phương pháp đo mức thế bằng nhóm cation mỗi đơn vị glucoza sẽ được mô tả dưới đây. Sau khi làm khô mẫu (xenluloza được cation hóa), lượng nitơ được đo bằng máy phân tích nitơ tổng số TN-10 (được sản xuất bởi tập đoàn hóa học Mitsubishi). Ví dụ, trong trường hợp 3-clo-2-hydroxypropyltrimethylamoni clorua được sử dụng làm chất cation hóa, mức cation hóa được tính toán theo công thức sau. Mức thế bằng nhóm cation có thể được xác định là số mol nhóm thế trung

bình mỗi đơn vị glucoza khan.

(Công thức)

$$\text{Mức thế bằng nhóm cation} = (162 \times N) / (1 - 116 \times N)$$

N: lượng nitơ (mol) mỗi 1g xenluloza được cation hóa

Phương pháp cation hóa không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ về phương pháp này bao gồm phương pháp cho nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza phản ứng với chất cation hóa và chất xúc tác khi có mặt nước hoặc rượu. Ví dụ về chất cation hóa bao gồm glycidyltrimethylamoni clorua, 3-clo-2-hydroxypropyltrialkylamoni halogenua (ví dụ, 3-clo-2-hydroxypropyltrimethylamoni halogenua), và các hợp chất loại halohydrin của chúng. Xenluloza được cation hóa có nhóm chứa amoni bậc bốn có thể được tạo ra bằng cách sử dụng một trong các chất cation hóa này. Ví dụ về chất xúc tác bao gồm hydroxit kim loại kiềm như natri hydroxit và kali hydroxit. Ví dụ về rượu bao gồm các rượu có số nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 1 đến 4. Tốt hơn là, lượng chất cation hóa lớn hơn hoặc bằng 5 phần khối lượng và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 10 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza. Giới hạn trên của lượng này thường nhỏ hơn hoặc bằng 800 phần khối lượng và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 500 phần khối lượng. Lượng chất xúc tác tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,5 phần khối lượng và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza. Giới hạn trên của lượng này thường nhỏ hơn hoặc bằng 20 phần khối lượng và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 15 phần khối lượng. Tốt hơn là lượng rượu lớn hơn hoặc bằng 50 phần khối lượng và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 100 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza. Giới hạn trên của lượng này thường nhỏ hơn hoặc bằng 50.000 phần khối lượng và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 500 phần khối lượng.

Nhiệt độ phản ứng trong quá trình cation hóa thường cao hơn hoặc bằng 10°C và tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 30°C. Giới hạn trên của nhiệt độ phản ứng nhỏ hơn hoặc bằng 90°C và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 80°C. Thời gian phản ứng thường lớn hơn hoặc bằng 10 phút và tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 30 phút. Giới hạn trên của thời gian phản ứng thường nhỏ hơn hoặc bằng 10 giờ và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 5 giờ. Dung dịch phản ứng có thể được khuấy trong quá trình cation

hóa, nếu cần.

Sản phẩm sau khi cation hóa tốt hơn là được xử lý tách muối. Tách muối có thể được thực hiện ở thời điểm bất kỳ trước và sau khi tách sợi được mô tả dưới đây. Tách muối có nghĩa là muối (ví dụ, Cl^-) có trong sản phẩm phản ứng (dạng muối) được thay thế bằng bazơ để tạo thành sản phẩm dạng bazơ. Ví dụ về phương pháp tách muối sau khi cation hóa bao gồm phương pháp cho xenluloza đã cải biến hoặc sợi nano xenluloza cải biến tiếp xúc với nhựa trao đổi anion. Giống như nhựa trao đổi anion, nhựa trao đổi ion bazơ mạnh hoặc nhựa trao đổi ion bazơ yếu có thể được sử dụng miễn là nhóm chức là nhóm loại bazơ. Tỷ lệ xenluloza đã cải biến và nhựa trao đổi anion nếu được cho tiếp xúc với nhau không bị giới hạn cụ thể. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể đặt một tỷ lệ thích hợp từ quan điểm là thay thế bazơ được tiến hành một cách hiệu quả. Theo một ví dụ, pH của dung dịch nước phân tán sau khi bổ sung nhựa trao đổi anion có thể được điều chỉnh để tốt hơn là nằm trong khoảng từ 9 đến 13 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 13 đối với dung dịch nước phân tán sợi nano xenluloza cải biến. Nhựa trao đổi anion sau khi tiếp xúc có thể được thu hồi bằng các phương pháp thông thường như lọc hút.

[Este hóa]

Phương pháp este hóa không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ về phương pháp này bao gồm phương pháp cho nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza phản ứng với hợp chất có nhóm axit phosphoric (phương pháp este hóa bằng axit phosphoric). Ví dụ về phương pháp este hóa bằng axit phosphoric bao gồm phương pháp trộn bột hoặc dung dịch nước chứa hợp chất có nhóm axit phosphoric với nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza và phương pháp bổ sung dung dịch nước chứa hợp chất có nhóm axit phosphoric vào huyền phù đặc chứa nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza. Phương pháp sau được ưu tiên hơn. Phương pháp này cho phép cải thiện độ đồng nhất của phản ứng và hiệu suất este hóa.

Ví dụ về hợp chất có nhóm axit phosphoric bao gồm axit phosphoric, axit polyphosphoric, axit phosphorơ, axit phosphonic, axit polyphosphonic, và các este và muối của chúng. Các hợp chất này có chi phí thấp và dễ xử lý và cho phép cải thiện hiệu suất tách sợi nhờ đưa các nhóm phosphat vào xenluloza. Ví dụ cụ thể về

hợp chất có nhóm axit phosphoric 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 hydro phosphat, amoni pyrophosphat, và amoni metaphosphat. Hợp chất có nhóm axit phosphoric có thể được sử dụng riêng hoặc kết hợp hai hoặc nhiều hợp chất. Trong số các hợp chất này, axit phosphoric, muối natri của axit phosphoric, muối kali của axit phosphoric, và muối amoni của axit phosphoric được ưu tiên, muối natri của axit phosphoric được ưu tiên hơn, và natri dihydro phosphat và dinatri hydro phosphat được ưu tiên hơn từ quan điểm hiệu suất cao của việc đưa nhóm phosphat vào, dễ tách sợi trong quy trình tách sợi được mô tả dưới đây, và dễ áp dụng trong công nghiệp. Ngoài ra, dung dịch nước chứa hợp chất có nhóm axit phosphoric tốt hơn là được sử dụng trong quá trình este hóa nhờ cải thiện được tính đồng nhất của hỗn hợp phản ứng và cải thiện được hiệu suất của việc đưa nhóm phosphat vào. Độ pH của dung dịch nước chứa hợp chất có nhóm axit phosphoric tốt hơn là thấp hơn hoặc bằng 7 theo quan điểm cải thiện hiệu suất của việc đưa nhóm phosphat vào. Tốt hơn là độ pH nằm trong khoảng từ 3 đến 7 theo quan điểm làm giảm quá trình thủy phân sợi bột giấy.

Phương pháp este hóa bằng axit phosphoric sẽ được mô tả dưới đây dựa vào một ví dụ. Các nhóm axit phosphoric được đưa vào xenluloza bằng cách bổ sung hợp chất có nhóm axit phosphoric vào huyền phù chứa nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza (ví dụ, hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 10% khối lượng) có kèm khuấy huyền phù. Lượng hợp chất có nhóm axit phosphoric được bổ sung tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,2 phần khối lượng và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1 phần khối lượng đối với lượng các nguyên tử phospho, khi nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza được xác định là 100 phần khối lượng. Điều này cho phép hiệu suất của xenluloza được este hóa hoặc sợi nano xenluloza được este hóa được cải thiện hơn. Giới hạn trên của lượng này tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 500 phần khối lượng và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 400 phần khối lượng. Theo đó, hiệu suất tương ứng với lượng hợp chất có nhóm axit phosphoric được sử dụng có thể được tạo ra một cách hiệu quả. Do đó, lượng này

tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 phần khối lượng đến 500 phần khối lượng và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 phần khối lượng đến 400 phần khối lượng.

Trong trường hợp mà hợp chất có nhóm axit phosphoric được phản ứng với nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza, hợp chất bazơ có thể còn được bổ sung vào hệ phản ứng. Ví dụ về phương pháp bổ sung hợp chất bazơ vào hệ phản ứng bao gồm phương pháp bổ sung hợp chất bazơ vào huyền phù đặc chứa nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza, dung dịch nước chứa hợp chất có nhóm axit phosphoric, hoặc huyền phù đặc chứa nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza và hợp chất có nhóm axit phosphoric.

Hợp chất bazơ không bị giới hạn cụ thể và tốt hơn là có tính bazơ. Các hợp chất chứa nitơ có tính bazơ được ưu tiên hơn. Thuật ngữ "có tính bazơ" thường có nghĩa là dung dịch nước của hợp chất bazơ khi có mặt chất chỉ thị phenolphthalein có màu hồng đến đỏ và/hoặc độ pH của dung dịch nước chứa hợp chất bazơ là cao hơn 7. Tốt hơn là, hợp chất bazơ là hợp chất có nguyên tử nitơ có tính bazơ và tốt hơn nữa là hợp chất có nhóm amino có tính bazơ. Ví dụ về hợp chất có nhóm amino có tính bazơ bao gồm ure, metylamin, etylamin, trimetylamin, trietylamin, monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, pyridin, etylendiamin, và hexametylendiamin. Trong số các hợp chất này, ure được ưu tiên nhờ chi phí thấp và dễ xử lý. Lượng hợp chất bazơ được bổ sung tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 phần khối lượng đến 1.000 phần khối lượng và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 100 phần khối lượng đến 700 phần khối lượng. Tốt hơn là, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 0°C đến 95°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30°C đến 90°C. Thời gian phản ứng không bị giới hạn cụ thể và thường nằm trong khoảng từ 1 phút đến 600 phút và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 phút đến 480 phút. Các điều kiện của phản ứng este hóa trong khoảng bất kỳ trong số các khoảng này cho phép este hóa quá mức xenluloza, mà dễ gây phân hủy, bị giảm và hiệu suất của xenluloza được este hóa bằng phosphat được cải thiện.

Sau khi hợp chất có nhóm axit phosphoric được cho phản ứng với nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza, thường thu được huyền phù chứa xenluloza được este hóa bằng phosphat hoặc sợi nano xenluloza được este hóa bằng phosphat. Huyền phù chứa xenluloza được este hóa bằng phosphat hoặc sợi nano xenluloza được este

hóa bằng phosphat được loại nước, nếu cần. Sau khi loại nước, tốt hơn là xử lý nhiệt được tiến hành. Bước xử lý nhiệt này có thể làm giảm sự thủy phân xenluloza. Nhiệt độ gia nhiệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100°C đến 170°C. Tốt hơn nữa là, nhiệt độ gia nhiệt được tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn hoặc bằng 130°C (tốt hơn nữa là, thấp hơn hoặc bằng 110°C) trong khi đó nước được bao gồm trong quá trình xử lý nhiệt và được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 170°C sau khi loại nước.

Các nhóm thế có nhóm phosphat được đưa vào xenluloza bằng phản ứng este hóa bằng axit phosphoric và xenluloza đầy điện tích với nhau. Do đó, xenluloza được este hóa bằng phosphat có thể dễ dàng được tách sợi thành sợi nano xenluloza. Mức thế bằng nhóm phosphat mỗi đơn vị glucoza của xenluloza được este hóa bằng phosphat tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 0,001. Điều này có thể đạt được mức tách sợi đủ (ví dụ, tách sợi đến mức nano). Giới hạn trên của mức này tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 0,40. Điều này cho phép việc trương nở hoặc phân hủy xenluloza được este hóa bằng phosphat bị giảm và làm giảm xảy ra tình huống không thu được sợi nano xenluloza. Do đó, mức thế bằng nhóm phosphat tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,40. Mức thế bằng nhóm phosphat mỗi đơn vị glucoza của sợi nano xenluloza được este hóa bằng phosphat tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,40.

Xenluloza được este hóa bằng phosphat tốt hơn là được xử lý bằng cách rửa như rửa bằng nước lạnh sau khi sôi. Điều này cho phép tách sợi một cách hiệu quả xenluloza được este hóa bằng phosphat.

[Tách sợi (tách sợi nano)]

Tách sợi có thể được tiến hành đối với nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza trước khi cải biến sợi hoặc có thể được tiến hành đối với xenluloza đã cải biến. Tách sợi đối với xenluloza đã cải biến được ưu tiên hơn vì có thể làm giảm năng lượng cần để tách sợi bằng cách cải biến. Xử lý tách sợi có thể được tiến hành một lần hoặc có thể được tiến hành nhiều hơn một lần. Trong trường hợp tiến hành xử lý loại muối trong quá trình sản xuất xenluloza đã cải biến hoặc sợi nano xenluloza cải biến, thì tách sợi có thể được tiến hành ở mỗi bước trước và sau khi loại muối.

Thiết bị được sử dụng để tách sợi đặc biệt không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ về

các thiết bị này bao gồm thiết bị loại quay ở tốc độ cao, thiết bị loại nghiền keo, thiết bị loại áp suất cao, thiết bị loại nghiền cán, và thiết bị loại siêu âm. Thiết bị đồng nhất áp suất siêu cao hoặc áp suất cao được ưu tiên và thiết bị đồng nhất áp suất cao hoặc siêu cao loại ướt được ưu tiên hơn. Các thiết bị này được ưu tiên vì các thiết bị này có thể tạo ra một lực cắt mạnh đối với xenluloza đã cải biến. Tốc độ cắt tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1.000 sec^{-1} . Tốc độ này cho phép đồng nhất sợi nano có cấu trúc ít kết tụ được tạo thành. Áp suất sử dụng cho xenluloza đã cải biến tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 50MPa, tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 100MPa, và tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 140MPa.

Tách sợi thường được tiến hành trong môi trường phân tán. Môi trường phân tán thường là môi trường phân tán chứa nước như dung dịch nước phân tán. Trước khi phân tán, có thể tiến hành xử lý sơ bộ, nếu cần. Ví dụ về xử lý sơ bộ bao gồm trộn, khuấy, và nhũ hóa và xử lý sơ bộ có thể được tiến hành bằng cách sử dụng thiết bị đã biết (ví dụ, thiết bị trộn cắt ở tốc độ cao).

Trong trường hợp tiến hành tách sợi đối với môi trường phân tán chứa nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza hoặc môi trường phân tán chứa xenluloza đã cải biến, giới hạn dưới của lượng chất rắn của nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza hoặc xenluloza đã cải biến trong môi trường phân tán này thường lớn hơn hoặc bằng 0,1% khối lượng, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,2% khối lượng, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,3%. Điều này khiến cho lượng dung dịch so với lượng của nguyên liệu thô trên cơ sở xenluloza hoặc lượng thích hợp xenluloza đã cải biến là hiệu quả. Giới hạn trên của lượng chất rắn thường nhỏ hơn hoặc bằng 10% khối lượng và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 6% khối lượng. Điều này cho phép tính chảy được giữ lại.

[Lọc]

Lọc có thể được tiến hành sau khi tách sợi, nếu cần, và tốt hơn là được tiến hành sau khi tách sợi xenluloza đã cải biến. Các chất lạ như các sợi không được tách sợi có thể vẫn còn trong dung dịch phân tán chứa sợi nano xenluloza cải biến do tách sợi chưa đủ. Tuy nhiên, các chất lạ như vậy có thể được loại bỏ bằng cách lọc. Trong trường hợp mà chế phẩm cao su được tạo ra ở trạng thái trong đó vẫn còn chất lạ, thì chế phẩm cao su có xu hướng bị nứt do chất lạ hoạt động như là

điểm ban đầu và do đó làm giảm độ bền hoặc nhược điểm tương tự có thể xảy ra. Quá trình lọc có thể ngăn ngừa được nhược điểm như vậy.

Ví dụ về phương pháp xử lý bằng cách lọc bao gồm xử lý bằng cách lọc áp lực hoặc lọc chân không môi trường phân tán (thường là dung dịch nước phân tán) chứa sợi nano xenluloza cải biến bằng cách sử dụng mức chênh áp suất lớn hơn hoặc bằng 0,01MPa và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01MPa đến 10MPa. Bằng cách sử dụng mức chênh áp suất lớn hơn hoặc bằng 0,01MPa, có thể đạt được mức xử lý lọc đủ mà không cần pha loãng đáng kể (xem xét các quy trình sau đó, tốt hơn là quá trình pha loãng không cần được tiến hành). Bằng cách sử dụng áp suất chênh lệch nằm trong khoảng từ 0,01MPa đến 10MPa, cũng có thể thu được lượng xử lý lọc thích hợp ngay cả khi nồng độ của sợi nano xenluloza cải biến trong môi trường phân tán hoặc độ nhớt của môi trường phân tán là cao. Nồng độ của sợi nano xenluloza cải biến trong dung dịch phân tán chứa sợi nano xenluloza cải biến trong quá trình lọc thường nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 5% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2% khối lượng đến 4% khối lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5% khối lượng đến 3% khối lượng. Ví dụ về thiết bị được sử dụng để lọc bao gồm thiết bị loại Nutsche, thiết bị loại nén, thiết bị loại đĩa hình lá, thiết bị loại trống, thiết bị loại lọc ép, và thiết bị loại lọc bằng dây curoa.

Lượng xử lý lọc mỗi giờ tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 10L/m² và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 100L/m². Ví dụ về phương pháp lọc bao gồm lọc bằng chất trợ lọc sử dụng chất trợ lọc và lọc nhờ phương tiện lọc sử dụng phương tiện lọc xốp. Lọc có thể được tiến hành bằng cách chọn lọc một trong số các phương pháp lọc hoặc hai hoặc nhiều trong số các phương pháp lọc có thể được sử dụng kết hợp với nhau. Trong trường hợp này, thứ tự lọc của phương pháp lọc có thể tùy ý được chọn. Trong trường hợp hai hoặc nhiều quy trình lọc được tiến hành, quy trình bất kỳ trong số các quy trình lọc này có thể được tiến hành trong điều kiện chênh lệch áp suất lọc được mô tả trên đây hoặc tất cả các quy trình lọc được tiến hành trong điều kiện chênh lệch áp suất lọc được mô tả trên đây.

Trong số các phương pháp lọc này, phương pháp lọc sử dụng chất trợ lọc được ưu tiên. Theo phương pháp này, sản phẩm gây tắc phương tiện lọc trong quá trình lọc có thể dễ dàng được loại bỏ bằng cách loại bỏ lớp lọc được tạo bởi chất trợ

lọc và do đó có thể tiến hành quy trình lọc liên tục. Như chất trợ lọc, các sản phẩm dạng hạt đáng kể được ưu tiên. Đường kính hạt trung bình của sản phẩm dạng hạt tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng $150\mu\text{m}$, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ $1\mu\text{m}$ đến $150\mu\text{m}$, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ $10\mu\text{m}$ đến $75\mu\text{m}$, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ $15\mu\text{m}$ đến $45\mu\text{m}$, và đặc biệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ $25\mu\text{m}$ đến $45\mu\text{m}$. Sản phẩm dạng hạt có đường kính hạt trung bình lớn hơn $1\mu\text{m}$ có thể làm giảm tốc độ lọc. Sản phẩm dạng hạt có đường kính hạt trung bình nhỏ hơn $150\mu\text{m}$ cho phép chất lạ hầu như được giữ lại và xử lý bằng cách lọc được tiến hành một cách hiệu quả.

Như được mô tả dưới đây, chất trợ lọc có thể có hình dạng khác nhau như hình dạng gần như là hình cầu mà giống đất diatomit và dạng thanh giống xenluloza dạng bột. Trong trường hợp bất kỳ, đường kính hạt trung bình có thể được đo bằng thiết bị đo loại nhiễu xạ bằng tia laze theo tiêu chuẩn JIS Z8825-1.

Giống như phương pháp lọc sử dụng chất trợ lọc, lọc trước khi phủ bằng cách tạo lớp chất trợ lọc trên phương tiện lọc hoặc lọc theo kiểu nạp khối bằng cách trộn trước chất trợ lọc và môi trường phân tán chứa sợi nano xenluloza cải biến và lọc hỗn hợp thu được có thể được tiến hành hoặc lọc bằng chất trợ lọc có thể được tiến hành kết hợp với cả hai kiểu lọc. Kết hợp cả hai kiểu lọc được ưu tiên hơn vì công suất được cải thiện và chất lượng của dịch lọc rất tốt. Lọc bằng chất trợ lọc nhiều công đoạn có thể được tiến hành bằng cách thay đổi loại chất trợ lọc. Trong trường hợp tiến hành hai hoặc nhiều công đoạn lọc sử dụng chất trợ lọc, thì một công đoạn lọc bất kỳ của các quá trình lọc có thể được tiến hành dưới mức chênh lệch áp suất lọc được mô tả trên đây hoặc tất cả các quy trình lọc được tiến hành dưới mức chênh lệch áp suất lọc được mô tả trên đây.

Hợp chất vô cơ hoặc hợp chất hữu cơ có thể được sử dụng làm chất trợ lọc và tốt hơn là chất trợ lọc là sản phẩm dạng hạt. Ví dụ thích hợp về chất trợ lọc bao gồm đất diatomit, xenluloza dạng bột, peclit, và cacbon hoạt tính.

Đất diatomit được dùng để chỉ đất hoặc đá mềm chủ yếu được tạo thành từ vỏ tảo silic và thành phần chính của đất này là silic oxit. Nhôm, sắt oxit, và oxit của kim loại kiềm có thể cũng có mặt ngoài silic oxit. Đất diatomit xốp và có độ xốp cao. Đất diatomit có mật độ khối đóng bánh nằm trong khoảng từ $0,2\text{g}/\text{cm}^3$ đến

0,45g/cm³ được ưu tiên. Trong số các đất diatomit, các sản phẩm được nung và các sản phẩm được nung chảy được ưu tiên và, ngoài ra, đất diatomit ở nước ngọt được ưu tiên. Ví dụ về đất diatomit như vậy bao gồm Celite (nhãn hiệu đã đăng ký) được sản xuất bởi Celite Corporation và Celatom (nhãn hiệu đã đăng ký) được sản xuất bởi Eagle Picher Minerals Inc.

Xenluloza dạng bột được dùng để chỉ các hạt giống hình que được tạo thành từ xenluloza vi tinh thể thu được bằng cách loại bỏ phần bột giấy vô định hình bằng cách xử lý thủy phân bằng axit và sau đó tán thành bột và sàng bột giấy đã xử lý. Mức polyme hóa xenluloza ở xenluloza dạng bột tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 500. Mức kết tinh của xenluloza dạng bột được đo bằng phương pháp nhiễu xạ bột tia X tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70% đến 90%. Đường kính hạt trung bình theo thể tích được đo bằng thiết bị đo mức phân bố cỡ hạt loại nhiễu xạ bằng tia laser tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 100µm và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 50µm. Xenluloza dạng bột có đường kính hạt trung bình theo thể tích nhỏ hơn hoặc bằng 100µm cho phép thu được dung dịch phân tán sợi nano xenluloza với độ lỏng cao. Ví dụ về xenluloza dạng bột bao gồm bột xenluloza dạng tinh thể có dạng hình que và mức phân bố đường kính hạt không đổi được tạo ra bằng phương pháp tinh chế và làm khô phần còn lại không bị phân hủy thu được sau khi thủy phân bằng axit bột giấy tinh chế và tán thành bột và sàng phần còn lại không bị phân hủy đã sấy khô, KC Flock (nhãn hiệu đã đăng ký) được sản xuất bởi Nippon Paper Industries Co., Ltd., CEOLUS (nhãn hiệu đã đăng ký) được sản xuất bởi Asahi Kasei Chemicals Corporation, và Avicel (nhãn hiệu đã đăng ký) được sản xuất bởi FMC Corporation.

Ví dụ về phương tiện lọc bao gồm các dụng cụ lọc, màng lọc, vải lọc làm bằng các nguyên liệu như sợi kim loại, xenluloza, polypropylen, polyeste, nilon, thủy tinh, cotton, polytetrafloetylen, và polyphenylen sulfua, các dụng cụ lọc được làm bằng cách nung bột kim loại, hoặc các dụng cụ lọc dạng kẽ hở. Trong số các phương tiện lọc này, phương tiện lọc bằng kim loại hoặc màng lọc được ưu tiên.

Đường kính lỗ trung bình được ưu tiên của phương tiện lọc không bị giới hạn cụ thể trong trường hợp phương tiện lọc được sử dụng kết hợp với chất trợ lọc. Mặt khác, đường kính lỗ trung bình của phương tiện lọc tốt hơn là nằm trong khoảng từ

0,01 μ m đến 100 μ m, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 μ m đến 50 μ m, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 μ m đến 30 μ m trong trường hợp chất trợ lọc không được sử dụng cùng với phương tiện lọc và quá trình lọc được tiến hành bằng cách sử dụng một mình phương tiện lọc. Phương tiện lọc có đường kính lỗ trung bình nhỏ hơn 0,01 μ m có thể có tốc độ lọc không thích hợp. Mặt khác, phương tiện lọc có đường kính lỗ trung bình lớn hơn 100 μ m có thể gây khó khăn trong việc đạt được hiệu quả lọc thích hợp vì phương tiện lọc như vậy có thể không giữ lại được các chất lạ một cách thích hợp.

Độ phân tán của dung dịch phân tán sợi nano xenluloza cải biến sau khi lọc tốt hơn là được đánh giá bằng phương pháp sau. Chất điều chỉnh sức căng bề mặt được bổ sung vào dung dịch phân tán sợi nano xenluloza cải biến và sau đó tạo nên một màng mỏng của hỗn hợp thu được. Trên cả hai mặt của màng mỏng, một cặp tấm phân cực được bố trí sao cho các trục phân cực là vuông góc với nhau. Ánh sáng phát ra từ một mặt của tấm phân cực và hình ảnh truyền qua được giữ lại từ phía còn lại của tấm phân cực. Vùng chất lạ được xác định bằng cách phân tích từng hình ảnh để tính toán tỷ lệ diện tích chất lạ mỗi 1g khối lượng khô hoàn toàn của sợi nano xenluloza. Dung dịch phân tán sợi nano xenluloza sau khi lọc có tỷ lệ diện tích chất lạ thấp hơn hoặc bằng 25% trong phương pháp đánh giá này.

Thành phần (A) có thể là một loại sợi nano xenluloza cải biến hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều loại sợi nano xenluloza cải biến. Tốt hơn là, thành phần (A) bao gồm ít nhất một loại sợi nano xenluloza chứa nhóm carboxy như sợi nano xenluloza đã oxy hóa và sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa và tốt hơn nữa là bao gồm ít nhất là sợi nano xenluloza đã oxy hóa và/hoặc sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa. Điều này gây ra sự tương tác mạnh giữa nhóm ưa nước của chất hoạt động bề mặt dùng làm thành phần (B) và nhóm carboxy của sợi nano xenluloza chứa nhóm carboxy, và do đó giúp cải thiện độ tương thích của sợi nano xenluloza với thành phần cao su dùng làm thành phần (D) và sợi nano xenluloza có thể được phân tán đều trong thành phần cao su. Do đó, độ bền của chế phẩm cao su có thể được cải thiện đáng kể.

Thành phần (A) có thể là một hỗn hợp của sợi nano xenluloza cải biến và polyme hòa tan trong nước. Ví dụ về polyme hòa tan trong nước bao gồm các dẫn

xuất xenluloza (ví dụ, carboxymetylxenluloza, metylxenluloza, hydroxypropylxenluloza, và etylxenluloza), gồm xanthan, xyloglucan, dextrin, dextran, carrageenan, gồm đậu que, axit alginic, alginat, pullulan, tinh bột, tinh bột khoai tây, bột dong, tinh bột dương tính, tinh bột được phosphoryl hóa, tinh bột ngô, gồm arabic, gồm gellan, gồm gellan, polydextroza, pectin, chitin, chitin hòa tan trong nước, chitosan, casein, albumin, dịch thủy phân protein đậu nành, pepton, rượu polyvinyl, polyacrylamit, natri polyacrylat, polyvinyl pyrrolidon, polyvinyl axetat, axit polyamino, axit polylactic, axit polymalic, polyglyxerol, latec, chất định cỡ trên cơ sở rosin, chất định cỡ trên cơ sở nhựa petroleum, nhựa ure, nhựa melamin, nhựa epoxy, nhựa polyamit, nhựa polyamit-polyamin, polyetylenimin, polyamin, gồm thực vật, polyetylen oxit, polyme liên kết ngang ưa nước, polyacrylat, copolyme axit polyacrylic tinh bột, gồm tamarind, gồm guar, và silic oxit keo và hỗn hợp của chúng. Trong số các polyme hòa tan trong nước này, carboxymetyl xenluloza hoặc muối của chúng được ưu tiên nhờ khả năng hòa tan.

<Thành phần (B): chất hoạt động bề mặt>

Bằng cách đưa chất hoạt động bề mặt vào chế phẩm cao su, sợi nano xenluloza cải biến có thể được phân tán đều trong thành phần cao su và do đó độ bền của chế phẩm cao su có thể được cải thiện.

Chất hoạt động bề mặt có nghĩa là nguyên liệu mà có thể có ít nhất một nhóm ưa nước và ít nhất một nhóm kỵ nước trong phân tử và tiền chất (ví dụ, nguyên liệu mà có thể có cả hai nhóm khi có mặt muối kim loại) của chúng. Ví dụ về chất hoạt động bề mặt bao gồm chất hoạt động bề mặt cation, chất hoạt động bề mặt anion, chất hoạt động bề mặt không ion, và chất hoạt động bề mặt lưỡng tính.

Ví dụ về chất hoạt động bề mặt cation bao gồm amin béo (ví dụ, monoalkylamin như oleylamin, stearylamin, tetradexylamin, 1-hexenylamin, 1-dodexenylamin, 9,12-octadecadienylamin (linoleic amin), 9,12,15-octadecatrienylamin, linoleylamin, dodexylamin, propylamin, và metylamin, dialkylamin, và trialkylamin), các muối tetrametylamoni (ví dụ, tetrametylamoni clorua và tetrametylamoni hydroxit), các muối tetrabutylamoni (ví dụ, tetrabutylamoni clorua), các muối alkyltrimetylamoni (ví dụ, alkyltrimetylamoni clorua, octyltrimetylamoni clorua, dexyltrimetylamoni clorua, dodexyl trimetyl

amoni clorua, tetradexyltrimetylami clorua, xetyltrimetylami clorua, stearyltrimetylami clorua, alkyltrimetylami bromua, và hexadexyltrimetylami bromua), các muối benzyltrialkylami (ví dụ, benzyltrimetylami clorua, benzyltrietylami clorua, benzalkoni clorua (dodexyldimetylbenzylami clorua), và benzalkoni bromua), muối dibenzyltrialkylami (ví dụ, benzethoni clorua), muối dialkyldimetylami (ví dụ, didexyldimetylami clorua và distearyltrimetylami clorua), muối alkyl pyridinium (ví dụ, butylpyridinium clorua, dodexylpyridinium clorua, và xetylpyridinium clorua), muối amin béo (ví dụ, monometylamin hydroclorua, dimetylamin hydroclorua, và trimetylamin hydroclorua).

Ví dụ về chất hoạt động bề mặt anion bao gồm các axit carboxylic (ví dụ, natri octanoat, natri decanoat, natri laurat, natri myristat, natri palmitat, natri stearat, axit perflononanoic, natri N-lauroylsarcosin, natri cocoylglutamat, và muối este methyl của axit béo α -sulfo), axit sulfonic (ví dụ, natri 1-hexansulfonat, natri 1-octansulfonat, natri 1-decansulfonat, natri 1-dodecansulfonat, axit perflobutan sulfonic, natri alkylbenzensulfonat mạch thẳng, natri toluensulfonat, natri cumenesulfonat, natri octylbenzensulfonat, natri naphthalensulfonat, dinatri naphthalendisulfonat, trinatri naphthalentrisulfonat, và natri butylnaphthalensulfonat), este sulfuric (ví dụ natri lauryl sulfat, natri myristyl sulfat, natri laureth sulfat, natri polyoxyetylenalkylphenol sulfonat, và amoni lauryl sulfat), và este của axit phosphoric (ví dụ, lauryl phosphat, natri lauryl phosphat, và kali lauryl phosphat).

Ví dụ về chất hoạt động bề mặt không ion bao gồm este của axit béo glycerol (ví dụ, glycerin laurat và glycerin monostearat), este của axit béo sorbitan, polyoxyetylen alkyl ete (ví dụ, pentaetylen glycol monododexyl ete và octaetylen glycol monododexyl ete), alkylphenol alkylat (ví dụ, polyoxyetylen alkylphenyl ete, octylphenol etoxylat, và nonylphenol etoxylat), polyoxyalkylen glycol (ví dụ, polyoxyetylen polyoxypropylen glycol), este của axit béo polyoxyalkylen sorbitan (ví dụ, este của axit béo polyoxyetylen sorbitan, este của axit béo polyoxyetylen hexitan, và este của axit béo sorbitan polyetylen glycol), alkanolamit (ví dụ, dietanolamit của axit lauric, dietanolamit của axit oleic, dietanolamit của axit stearic, và cocamit DEA), và alkyl glucosit (ví dụ, octyl glucosit, dexyl glucosit, và lauryl

glucosit).

Ví dụ về chất hoạt động bề mặt lưỡng tính bao gồm rượu bậc cao (ví dụ, xetanol, rượu stearyl, và rượu oleyl), các hợp chất betain (ví dụ, betain của axit lauryl dimethylamino axetic, betain của axit stearyldimethylamino axetic, dodexylaminometyldimetylsulfopropyl betain, octadexylaminometyldimetylsulfopropyl betain, cocamidopropyl betain, cocamidopropylhydroxy betain, và 2-alkyl-N-carboxymetyl-N-hydroxyetylimidazolinium betain), muối của axit alkylamino (ví dụ, natri lauroylglutamat, kali lauroylglutamat, và lauroylmetyl- β -alanin), alkylamin oxit (ví dụ, lauryldimethylamin N-oxit và oleyldimethylamin N-oxit).

Chất hoạt động bề mặt lưỡng tính và chất hoạt động bề mặt cation được ưu tiên làm các chất hoạt động bề mặt.

Hợp chất trên cơ sở betain được ưu tiên hơn làm chất hoạt động bề mặt lưỡng tính, và dodexylaminometyldimetylsulfopropyl betain, octadexylaminometyldimetylsulfopropyl betain, và cocamidopropyl betain được ưu tiên hơn nữa.

Tốt hơn là thành phần (B) bao gồm ít nhất là một axit béo và dẫn xuất của nó. Amin béo không bị giới hạn cụ thể và tốt hơn là thỏa mãn ít nhất một điều kiện và tốt hơn nữa là thỏa mãn tất cả các điều kiện được chọn từ nhóm bao gồm số nguyên tử cacbon nhỏ hơn hoặc bằng 20 (tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 20 hoặc nằm trong khoảng từ 3 đến 20, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 20, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 12 đến 20, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 14 đến 20, và đặc biệt tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 20), có ít nhất một (tốt hơn là một) liên kết không no trong cấu trúc của nó, và là amin bậc một (monoalkylamin). Ví dụ về amin béo bao gồm monoalkylamin như oleylamin, stearylamin, tetradexylamin, 1-hexenylamin, 1-dodexenylamin, 9,12-octadecadienylamin (linoleic amin), 9,12,15-octadecatrienylamin, linoleylamin, dodexylamin, propylamin, và metylamin; dialkylamin; trialkylamin; và muối của chúng (ví dụ, hydroclorua). Ít nhất một amin được chọn từ nhóm bao gồm oleylamin, stearylamin, dodexylamin, tetradexylamin, và propylamin được ưu tiên và oleylamin được ưu tiên hơn. Ví dụ về các dẫn xuất của amin béo bao gồm các

hợp chất ngoài các ví dụ ngoài amin béo được lấy làm ví dụ như ví dụ cụ thể về các chất hoạt động bề mặt cation.

Thành phần (B) có thể là một chất hoạt động bề mặt hoặc hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt.

<Thành phần (C): Kim loại đa hóa trị>

Bằng cách sử dụng thành phần (C) trong chế phẩm cao su, mức tách sợi nano xenluloza cải biến trong chế phẩm cao su có thể bị giảm. Trong trường hợp mà thành phần (A) bao gồm sợi nano xenluloza chứa nhóm carboxy như sợi nano xenluloza đã oxy hóa và sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa, kim loại đa hóa trị cho phép sợi nano xenluloza chứa nhóm carboxy được liên kết ngang một cách hiệu quả với nhau bởi vì kim loại đa hóa trị tạo ra các liên kết ion với các nhóm carboxy trong sợi nano xenluloza chứa nhóm carboxy. Do đó, mức tách sợi nano xenluloza có thể bị giảm hơn nữa.

Kim loại đa hóa trị thường là kim loại hóa trị hai hoặc hóa trị ba. Ví dụ về kim loại đa hóa trị bao gồm các kim loại hóa trị hai như canxi và magie và kim loại hóa trị ba như nhôm. Trong số các kim loại này, các kim loại hóa trị ba được ưu tiên và, nhôm được ưu tiên hơn. Kim loại đa hóa trị có thể ở dạng muối kim loại như clorua, sulfat, và nitrat. Các muối kim loại thích hợp có thể được sử dụng tùy vào ứng dụng của chế phẩm cao su thu được. Giống như các muối kim loại của kim loại đa hóa trị, các muối kim loại hóa trị hai hoặc hóa trị ba được ưu tiên. Ví dụ về các muối kim loại hóa trị hai và hóa trị ba bao gồm các muối kim loại hóa trị hai như muối canxi (ví dụ, canxi clorua và canxi nitrat và tốt hơn là canxi clorua) và các muối magie (ví dụ, magie sulfat) và các muối kim loại hóa trị ba như muối nhôm (ví dụ, nhôm clorua và nhôm sulfat). Các muối kim loại hóa trị ba được ưu tiên và các muối canxi và muối nhôm được ưu tiên hơn.

Thành phần (C) có thể là một kim loại đa hóa trị hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều kim loại đa hóa trị.

<Thành phần (D): Thành phần cao su>

Thành phần cao su là một nguyên liệu cao su thô và được dùng để chỉ nguyên liệu mà được liên kết ngang là cao su. Thành phần cao su đối với cao su tự nhiên và thành phần cao su đối với cao su tổng hợp tồn tại ở dạng thành phần cao su.

Ví dụ về thành phần cao su đối với cao su tự nhiên bao gồm cao su tự nhiên theo định nghĩa hẹp mà không được cải biến hóa học (NR); cao su tự nhiên đã cải biến về mặt hóa học như cao su tự nhiên được clo hóa, cao su tự nhiên được closulfonat hóa, và cao su tự nhiên được epoxy hóa; cao su tự nhiên được hydro hóa; và cao su tự nhiên được loại protein. Ví dụ về thành phần cao su đối với cao su tổng hợp bao gồm cao su trên cơ sở dien như cao su butadien (BR), cao su copolyme styren-butadien (SBR), cao su isopren (IR), cao su acrylonitril-butadien (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 dien như cao su butyl (IIR), cao su etylen-propylen (EPM và EPDM), cao su acrylic (ACM), cao su epiclohydrin (CO và ECO), cao su flo (FKM), cao su silicon (Q), cao su uretan (U), và polyetylen được closulfonat hóa (CSM). Trong số các cao su này, NBR, NR, SBR, cao su clopren, và BR được ưu tiên.

Thành phần (D) có thể là thành phần đơn lẻ hoặc hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều thành phần.

<Chế phẩm>

Mỗi lượng của các thành phần (A) đến (D) trong chế phẩm cao su không bị giới hạn cụ thể. Lượng được ưu tiên là như sau.

Lượng thành phần (A) tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1 phần khối lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 2 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 3 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của thành phần (D). Điều này cho phép hiệu quả cải thiện của độ bền kéo được thể hiện một cách thích hợp. Giới hạn trên của lượng này tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 50 phần khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 40 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 30 phần khối lượng. Điều này cho phép duy trì khả năng xử lý trong quá trình sản xuất. Do đó, tốt hơn là lượng này nằm trong khoảng từ 1 phần khối lượng đến 50 phần khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 phần khối lượng đến 40 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3 phần khối lượng đến 30 phần khối lượng.

Lượng của thành phần (B) tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 5 phần khối lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 20 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là lớn hơn

hoặc bằng 40 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của thành phần (A). Điều này cho phép hiệu quả cải thiện của độ bền kéo được thể hiện một cách thích hợp. Giới hạn trên của lượng này tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 100 phần khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 85 phần khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 80 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 70 phần khối lượng. Điều này cho phép khả năng xử lý trong quá trình sản xuất được duy trì. Do đó, lượng này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 phần khối lượng đến 100 phần khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 phần khối lượng đến 85 phần khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 phần khối lượng đến 80 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 phần khối lượng đến 70 phần khối lượng.

Lượng thành phần (C) tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,01 phần khối lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,05 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,1 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của thành phần (A). Điều này cho phép hiệu quả cải thiện độ bền kéo được thể hiện một cách thích hợp. Giới hạn trên của lượng này tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 5 phần khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,5 phần khối lượng. Điều này cho phép khả năng xử lý trong quá trình sản xuất được duy trì. Do đó, tốt hơn là lượng này nằm trong khoảng từ 0,01 phần khối lượng đến 5 phần khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,05 phần khối lượng đến 1 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 phần khối lượng đến 0,5 phần khối lượng.

<Thành phần tùy ý>

Chế phẩm cao su có thể chứa một hoặc nhiều thành phần tùy ý tùy thuộc vào ứng dụng hoặc dạng chế phẩm cao su được mô tả dưới đây. Ví dụ về thành phần tùy ý này bao gồm các chất pha trộn mà có thể được sử dụng trong ngành công nghiệp cao su như chất gia cố (ví dụ, muội than và silic oxit), chất liên kết silan, chất liên kết ngang, chất tăng lưu hóa, chất trợ tăng lưu hóa (ví dụ, kẽm oxit và axit stearic), dầu, nhựa cứng, sáp, chất chống oxy hóa, và chất màu. Trong số các thành phần tùy ý này, chất tăng lưu hóa và chất trợ tăng lưu hóa được ưu tiên. Lượng của thành phần tùy ý có thể tùy ý được xác định một cách thích hợp tùy thuộc vào loại thành

phần tùy ý và không bị giới hạn cụ thể.

Trong trường hợp chế phẩm cao su là chế phẩm cao su không được lưu hóa hoặc sản phẩm cuối, chế phẩm cao su tốt hơn là chứa chất liên kết ngang. Ví dụ về chất liên kết ngang bao gồm lưu huỳnh, lưu huỳnh halogenua, peroxit hữu cơ, quinon dioxim, hợp chất amin đa hóa trị hữu cơ, và nhựa alkylphenol có nhóm metylol. Trong số các chất liên kết ngang này, lưu huỳnh được ưu tiên. Lượng chất liên kết ngang tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 1,0 phần khối lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1,5 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1,7 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của thành phần (D). Giới hạn trên của lượng này tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 10 phần khối lượng, tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 7 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 5 phần khối lượng.

Ví dụ về chất tăng lưu hóa bao gồm N-t-butyl-2-benzothiazol sulfenamid và N-oxydietylen-2-benzothiazolyl sulfenamid. Lượng chất tăng lưu hóa tốt hơn là bằng 0,1 phần khối lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,3 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,4 phần khối lượng so với thành phần (D). Giới hạn trên của lượng này tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 5 phần khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 3 phần khối lượng, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 2 phần khối lượng.

Trong chế phẩm cao su, thành phần (A) đến (D) và thành phần tùy ý có thể tồn tại độc lập hoặc có thể tồn tại dưới dạng phức hợp như sản phẩm phản ứng được tạo thành từ ít nhất hai thành phần. Lượng mỗi thành phần trong chế phẩm cao su thường theo lượng được sử dụng làm nguyên liệu thô.

<Các ứng dụng>

Ứng dụng của chế phẩm cao su theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể miễn là chế phẩm này có thể là chế phẩm để thu được cao su làm sản phẩm cuối cùng. Nói cách khác, ứng dụng này có thể là bước trung gian để sản xuất cao su (hạt nhựa cô đặc), có thể là chế phẩm cao su không lưu hóa chứa chất lưu hóa, hoặc cao su làm sản phẩm cuối cùng. Ứng dụng sản phẩm cuối cùng không bị giới hạn cụ thể. Ví dụ về ứng dụng như vậy bao gồm các máy móc vận chuyển như ô tô, tàu hỏa, tàu thủy, và máy bay; các ứng dụng điện như máy tính cá nhân, tivi, điện thoại, và đồng hồ; các thiết bị liên lạc di động như điện thoại di động; thiết bị nghe nhạc cầm tay,

thiết bị đọc video, thiết bị in, thiết bị sao chép, và đồ thể thao; vật liệu xây dựng; các máy văn phòng như văn phòng phẩm, bình và đồ chứa. Ngoài các ứng dụng này, chế phẩm cao su có thể được sử dụng cho các bộ phận mà sử dụng cao su hoặc nhựa mềm và thích hợp để dùng cho lốp xe. Ví dụ về lốp xe bao gồm lốp xe hơi đối với xe khách, xe tải, xe buýt và xe có tải trọng lớn.

<Phương pháp sản xuất >

Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất bao gồm các bước sau:

Bước (a): Tạo ra một hỗn hợp bằng cách trộn thành phần cao su với sợi nano xenluloza cải biến;

Bước (b): Bỏ sung chất hoạt động bề mặt vào hỗn hợp; và

Bước (c): Bỏ sung kim loại đa hóa trị vào hỗn hợp trước hoặc sau khi bỏ sung chất hoạt động bề mặt và đông tụ hỗn hợp thu được để tạo ra sản phẩm đông tụ.

Theo phương pháp theo sáng chế, chế phẩm cao su theo sáng chế được mô tả trên đây có thể được sản xuất một cách hiệu quả. Theo sáng chế, các ví dụ cụ thể và lượng được sử dụng của sợi nano xenluloza cải biến, chất hoạt động bề mặt, kim loại đa hóa trị, và thành phần cao su trong phương pháp theo sáng chế là giống như các ví dụ cụ thể và lượng được sử dụng được mô tả như thành phần (A) đến (D) của chế phẩm cao su.

Ở bước (a), thành phần cao su rắn có thể được trộn hoặc dung dịch phân tán (latec) 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 trộn. Ví dụ về môi trường phân tán và dung môi (sau đây, được gọi chung là "dung dịch") bao gồm nước và dung môi hữu cơ. Lượng dung dịch tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 phần khối lượng đến 1.000 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của thành phần cao su (tổng lượng thành phần cao su khi hai hoặc nhiều thành phần cao su được sử dụng).

Bước trộn có thể được tiến hành bằng các thiết bị đã biết như thiết bị trộn đồng nhất, thiết bị đồng nhất, và thiết bị khuấy dạng cánh quạt. Nhiệt độ trộn không bị giới hạn, và nhiệt độ trong phòng (20°C đến 30°C) được ưu tiên. Thời gian trộn cũng có thể được điều chỉnh thích hợp.

Sợi nano xenluloza cải biến có thể được trộn ở dạng dung dịch phân tán

trong đó sợi nano xenluloza cải biến được phân tán trong môi trường phân tán, chất rắn khô của dung dịch phân tán, và chất rắn ướt của dung dịch phân tán. Nồng độ của sợi nano xenluloza cải biến trong dung dịch phân tán khi là môi trường phân tán có thể nằm trong khoảng từ 0,1% đến 5% (khối lượng/thể tích) trong trường hợp nước được dùng làm môi trường phân tán và có thể nằm trong khoảng từ 0,1% đến 20% (khối 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 được dùng để chỉ chất rắn của trạng thái trung gian giữa dung dịch phân tán và chất rắn khô. Lượng môi trường phân tán trong chất rắn ướt thu được bằng cách loại nước dung dịch phân tán theo cách thông thường tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5% khối lượng đến 15% khối lượng so với xenluloza đã cải biến. Lượng môi trường phân tán, tuy nhiên, có thể được điều chỉnh thích hợp bằng cách bổ sung chất lỏng hoặc làm khô thêm.

Sợi nano xenluloza cải biến có thể là hỗn hợp của hai hoặc nhiều loại sợi nano xenluloza cải biến. Trong trường hợp hỗn hợp của sợi nano xenluloza cải biến và dung dịch polyme hòa tan trong nước, dung dịch hỗn hợp, chất rắn khô của dung dịch hỗn hợp, và chất rắn ướt của dung dịch hỗn hợp có thể được trộn. Lượng chất lỏng trong dung dịch hỗn hợp và chất rắn khô có thể nằm trong khoảng nêu trên.

Ở bước (b), chất hoạt động bề mặt được bổ sung vào hỗn hợp thu được ở bước (a). Trong quá trình bổ sung và sau khi bổ sung, hỗn hợp có thể được khuấy, nếu cần. Chất hoạt động bề mặt có thể được sử dụng riêng hoặc dưới dạng hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt.

Ở bước (c), kim loại đa hóa trị được bổ sung vào hỗn hợp. Kim loại đa hóa trị được bổ sung trước, đồng thời, hoặc sau khi bổ sung chất hoạt động bề mặt và tốt hơn là được bổ sung sau khi bổ sung chất hoạt động bề mặt. Nồng độ của kim loại đa hóa trị (tổng lượng của chúng trong trường hợp sử dụng hai hoặc nhiều kim loại đa hóa trị) trong hỗn hợp tốt hơn được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 0,1% khối lượng đến 3,0% khối lượng và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,3% khối lượng đến 2,0% khối lượng.

Ở bước (c), axit có thể được sử dụng kết hợp với kim loại đa hóa trị. Axit có thể là axit bất kỳ trong số các axit hữu cơ và axit vô cơ và không bị giới hạn cụ thể miễn là axit này không ức chế quá trình đông tụ. Ví dụ về axit hữu cơ bao gồm axit

formic và axit axetic. Ví dụ về axit vô cơ bao gồm axit sulfuric, axit clohydric, và axit carbonic. Axit có thể được chọn lọc thích hợp theo kim loại đa hóa trị được sử dụng kết hợp. Axit có thể được sử dụng riêng hoặc dưới dạng hỗn hợp hai hoặc nhiều axit.

Trong trường hợp axit được sử dụng, thời gian bổ sung axit không bị giới hạn cụ thể. Axit có thể được bổ sung đồng thời với kim loại đa hóa trị hoặc có thể được bổ sung trước hoặc sau khi bổ sung kim loại đa hóa trị. Lượng axit được sử dụng tốt hơn là lượng mà độ pH của dung dịch hỗn hợp nằm trong khoảng từ 3,0 đến 6,0 và tốt hơn nữa là lượng mà thu được độ pH nằm trong khoảng từ 3,5 đến 5,0.

Sau khi đông tụ, sản phẩm đông tụ có thể được loại nước (được làm khô). Phương pháp loại nước không bị giới hạn cụ thể và tốt hơn là bằng cách xử lý nhiệt. Các điều kiện xử lý nhiệt không bị giới hạn cụ thể và ví dụ về các điều kiện này là như sau. Nhiệt độ gia nhiệt tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 40°C và thấp hơn 100°C. Thời gian xử lý tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 24 giờ. Bằng cách thiết lập các điều kiện theo các điều kiện được mô tả trên đây, có thể làm giảm mức hư hỏng đối với thành phần cao su. Phân tách chất rắn-lỏng (ví dụ, lọc (tốt hơn là, lọc bằng cách sử dụng màng lọc (lỗ sàng thường nằm trong khoảng từ 0,1µm đến 1,0µm, từ 0,3µm đến 0,8µm, hoặc từ 0,4µm đến 0,6µm)) có thể được tiến hành trước khi tách nước. Hỗn hợp sau khi sấy khô có thể ở trạng thái khô hoàn toàn hoặc có thể ở trạng thái duy trì dung môi. Phương pháp loại dung môi ngoài phương pháp loại nước không bị giới hạn cụ thể và việc loại này có thể được tiến hành bằng phương pháp đã biết thông thường. Ví dụ về phương pháp này bao gồm phương pháp đông tụ hỗn hợp bằng cách bổ sung axit hoặc muối và loại nước, rửa, và sấy khô sản phẩm đã đông tụ.

Sản phẩm đã đông tụ thu được tốt hơn là được rửa. Điều này cho phép tạp chất được loại một cách hiệu quả và do đó có thể thu được chế phẩm cao su có đặc tính được cải thiện với mức độ khác nhau.

Sản phẩm đã đông tụ thu được tốt hơn là được sử dụng dưới dạng hạt nhựa cô đặc. Trong trường hợp sản phẩm đã đông tụ được sử dụng dưới dạng sản phẩm cuối, tốt hơn là thành phần cao su được bổ sung thêm, các thành phần tùy ý được

mô tả trên đây được bổ sung, nếu cần, và hỗn hợp thu được được trộn (ví dụ, làm nhuyễn và nhào trộn).

Nhiệt độ trong quá trình trộn (ví dụ, làm nhuyễn và nhào trộn) có thể là nhiệt độ thông thường (ví dụ, nằm trong khoảng từ 15°C đến 30°C) hoặc có thể là nhiệt độ cao hơn bằng cách gia nhiệt để không gây ra phản ứng liên kết ngang của thành phần cao su. Ví dụ, nhiệt độ thấp hơn hoặc bằng 140°C và tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 120°C. Giới hạn dưới của nhiệt độ này thường là cao hơn hoặc bằng 40°C và tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 60°C. Do đó, nhiệt độ gia nhiệt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40°C đến 140°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 60°C đến 120°C. Quá trình trộn có thể được tiến hành bằng cách sử dụng các thiết bị như thiết bị trộn Banbury, máy nhào trộn, và thiết bị cán hờ.

Sau khi hoàn tất quá trình trộn, có thể tiến hành quá trình đúc, nếu cần. Ví dụ về thiết bị đúc bao gồm các thiết bị để đúc khuôn, đúc phun, đúc ép đùn, đúc thổi, và đúc bọt. Thiết bị đúc có thể được chọn thích hợp tùy thuộc vào hình dạng của sản phẩm cuối, các ứng dụng và phương pháp đúc.

Ở bước trộn, sản phẩm đã trộn được gia nhiệt sau khi trộn và tốt hơn là sau khi đúc. Trong trường hợp mà chế phẩm cao su chứa chất liên kết ngang (tốt hơn là chất liên kết ngang và chất tăng lưu hóa), quá trình liên kết ngang (quá trình lưu hóa) được tiến hành bằng cách gia nhiệt. Trong trường hợp mà chế phẩm cao su không chứa chất liên kết ngang và chất tăng lưu hóa, tác dụng này có thể thu được nếu các thành phần này được bổ sung vào chế phẩm cao su trước khi gia nhiệt. Nhiệt độ gia nhiệt tốt hơn là cao hơn hoặc bằng 150°C và giới hạn trên của nhiệt độ gia nhiệt tốt hơn là thấp hơn hoặc bằng 200°C và tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 180°C. Do đó, tốt hơn là nhiệt độ gia nhiệt nằm trong khoảng từ 150°C đến 200°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 150°C đến 180°C. Ví dụ về thiết bị gia nhiệt bao gồm các thiết bị lưu hóa được sử dụng để, ví dụ, lưu hóa bằng cách đúc, lưu hóa bằng cách chung áp, và lưu hóa liên tục.

Trước khi sản phẩm được đông tụ được dùng làm sản phẩm cuối cùng, sản phẩm đông tụ này có thể được hoàn thiện, nếu cần. Ví dụ về quá trình hoàn thiện bao gồm mài, xử lý bề mặt, đánh bóng mép, cắt mép, và xử lý bằng clo. Trong số

các loại quy trình hoàn thiện này, có thể tiến hành quy trình hoàn thiện đơn hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại quy trình hoàn thiện.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn có dựa vào các ví dụ. Tuy nhiên, sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

<Ví dụ về quy trình sản xuất 1> sản xuất sợi nano xenluloza đã oxy hóa

5,00g bột bìa đã tẩy trắng chưa nghiền khô hoàn toàn, có nguồn gốc từ gỗ mềm (mức độ trắng là 85%) được bổ sung vào 500ml dung dịch nước trong đó 39mg (0,05mmol so với 1g xenluloza khô hoàn toàn) TEMPO (được sản xuất bởi Sigma Aldrich Co.) và 514mg natri bromua (1,0mmol so với 1g xenluloza khô hoàn toàn) được hòa tan và hỗn hợp thu được được khuấy cho đến khi bột giấy được phân tán đều. Dung dịch nước chứa natri hypoclorit được bổ sung vào hệ phản ứng để nồng độ natri hypoclorit đạt đến 5,5mmol/g để bắt đầu phản ứng oxy hóa ở nhiệt độ trong phòng. Trong quá trình diễn ra phản ứng, độ pH trong hệ bị giảm và do đó dung dịch nước natri hydroxit 3M được bổ sung liên tiếp để điều chỉnh pH đến 10. Phản ứng được kết thúc khi natri hypoclorit được tiêu thụ và pH trong hệ ngừng thay đổi. Hỗn hợp thu được sau phản ứng được lọc bằng dụng cụ lọc bằng thủy tinh để tách bột giấy và sau đó rửa bột giấy đã tách bằng nước để thu được bột giấy oxy hóa (xenluloza oxy hóa (carboxyl hóa)). Hiệu suất của bột giấy thu được ở thời điểm này là 90%. Thời gian cần cho phản ứng oxy hóa là 90 phút và lượng nhóm carboxy là 1,6mmol/g. Nồng độ của bột giấy này được điều chỉnh bằng nước đến 1,0% (khối lượng/thể tích). Xử lý hỗn hợp thu được bằng thiết bị đồng nhất áp suất siêu cao (20°C, 150MPa) ba lần để thu được dung dịch phân tán sợi nano xenluloza đã oxy hóa (carboxyl hóa). Đường kính sợi trung bình là 3nm và tỷ lệ co là 250. HCl được bổ sung vào dung dịch nước phân tán sợi nano xenluloza dạng muối này cho đến khi đạt được độ pH bằng 2,4 để thu được kết tụ dạng gel. Kết tụ được tách nước và rửa thích hợp bằng nước. Sau đó nước được bổ sung lại và xử lý hỗn hợp thu được bằng thiết bị trộn để thu được huyền phù đặc có nồng độ chất rắn bằng 1% khối lượng. Xử lý huyền phù đặc này ba lần bằng thiết bị đồng nhất áp suất siêu cao (áp suất xử lý 140MPa) để thu được dung dịch nước phân tán chứa sợi nano xenluloza dạng axit (1% khối lượng) sau khi rửa.

<Ví dụ về quy trình sản xuất 2> Sản xuất sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa

Bổ sung 200g khối lượng khô bột giấy (NBKP (bột giấy bìa được tẩy trắng từ gỗ mềm), được sản xuất bởi Nippon Paper Industries Co., Ltd.) và 111g khối lượng khô natri hydroxit (2,25 lần mol mỗi gốc glucoza khan của nguyên liệu ban đầu) vào thiết bị khuấy có khả năng trộn bột giấy, và bổ sung nước để thu được lượng chất rắn trong bột giấy bằng 20% (khối lượng/thể tích). Sau đó, khuấy hỗn hợp thu được ở nhiệt độ 30°C trong 30 phút, và sau đó bổ sung 216g natri monocloaxetat (đối với hoạt chất, 1,5 lần mol mỗi gốc glucoza của bột giấy). Sau khi khuấy hỗn hợp thu được trong 30 phút, nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được tăng lên đến 70°C và khuấy hỗn hợp thu được trong 1 giờ. Sau đó, sản phẩm phản ứng được lấy ra, trung hòa, và rửa để thu được bột giấy carboxymetyl hóa có mức thay thế bằng nhóm carboxymetyl mỗi đơn vị glucoza là 0,25. Pha loãng sản phẩm này bằng nước để thu được lượng chất rắn bằng 1% và xử lý hỗn hợp đã pha loãng năm lần bằng thiết bị đồng nhất áp suất cao ở nhiệt độ 20°C và ở áp suất bằng 150Mpa để thu được sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa đã tách sợi. Đường kính sợi trung bình là 15nm và tỷ lệ co là 50. Bổ sung vào dung dịch nước phân tán sợi nano xenluloza dạng muối này, nhựa trao đổi cation (AMBERJET 1020, được sản xuất bởi ORGANO CORPORATION) cho đến khi độ pH đạt đến 2,9 và khuấy hỗn hợp thu được. Nhựa trao đổi cation được thu gom bằng cách lọc hút để thu được dung dịch nước phân tán sợi nano xenluloza dạng axit (1% khối lượng).

<Ví dụ về quy trình sản xuất 3> Sản xuất sợi nano xenluloza được cation hóa

Bổ sung vào thiết bị nghiền có khả năng trộn bột giấy, 200g khối lượng khô bột giấy (NBKP, được sản xuất bởi Nippon Paper Industries Co., Ltd.) và 24g khối lượng khô natri hydroxit và bổ sung nước để thu được nồng độ chất rắn trong bột giấy bằng 15%. Sau đó, khuấy hỗn hợp thu được ở nhiệt độ 30°C trong 30 phút và sau đó tăng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng thu được đến 70°C. Bổ sung vào hỗn hợp này, 200g (liên quan đến hoạt chất) 3-clo-2-hydroxypropyltrimethylamoni clorua làm chất cation hóa. Sau khi hỗn hợp phản ứng trong 1 giờ, sản phẩm phản ứng được lấy ra, trung hòa và rửa để thu được bột giấy được cải biến cation có mức thế bằng nhóm cation bằng 0,05 mỗi đơn vị glucoza. Lượng chất rắn trong bột giấy

được cải biến cation này được điều chỉnh đến 1% và xử lý hỗn hợp thu được hai lần bằng thiết bị đồng nhất áp suất cao ở nhiệt độ 20°C và ở áp suất bằng 140MPa. Đường kính sợi trung bình bằng 25nm và tỷ lệ co bằng 50. Bổ sung vào dung dịch nước phân tán sợi nano xenluloza dạng muối này, nhựa trao đổi anion cho đến khi độ pH đạt đến 11 và khuấy hỗn hợp thu được. Nhựa trao đổi anion (AMBERJET 4400, được sản xuất bởi ORGANO CORPORATION) được thu gom bằng cách lọc hút để thu được dung dịch nước phân tán sợi nano xenluloza dạng bazơ (1% khối lượng).

<Ví dụ về quy trình sản xuất 4> Sản xuất sợi nano xenluloza đã oxy hóa

Dung dịch nước phân tán sợi nano xenluloza dạng muối thu được trong ví dụ về quy trình sản xuất 1 được sử dụng như chức năng vốn có của nó.

Theo sáng chế, lượng nhóm carboxy, mức thế bằng nhóm carboxymetyl, và mức thế bằng nhóm cation trong các ví dụ về quy trình sản xuất trên đây được đánh giá bằng các phương pháp được mô tả trong các phần trên.

<Ví dụ 1>

1000g dung dịch nước phân tán sợi nano xenluloza đã oxy hóa có hàm lượng chất rắn bằng 1% thu được trong ví dụ về quy trình sản xuất 1 và 500g dung dịch phân tán mù cao su tự nhiên có hàm lượng chất rắn bằng 10% được trộn để thu được tỷ lệ khối lượng của thành phần cao su: sợi nano xenluloza đã oxy hóa = 100:20. Khuấy hỗn hợp thu được trong 10 phút bằng thiết bị trộn đồng nhất TK (8.000 vòng/phút). Bổ sung tiếp vào dung dịch hỗn hợp này, 4,15g oleyl amin và khuấy bằng thiết bị trộn đồng nhất TK (4.000 vòng/phút), và khuấy dung dịch hỗn hợp thu được trong 30 phút. Bổ sung tiếp vào hỗn hợp này, 10% khối lượng dung dịch nước nhôm sulfat cho đến khi thu được nồng độ nhôm sulfat bằng 0,35% khối lượng và khuấy bằng động cơ ba trong một (với tốc độ nằm trong khoảng từ 150 vòng/phút đến 300 vòng/phút). Tiến hành tách rắn lỏng hỗn hợp thu được bằng lưới nilon có kích thước lỗ lưới bằng 5µm. Sau đó, rửa cặn thu được bằng nước trao đổi ion và sấy trong lò gia nhiệt ở nhiệt độ 70°C trong 10 giờ để thu được hạt nhựa cô đặc.

Bổ sung vào hạt nhựa cô đặc này, cao su tự nhiên dạng rắn để thu được tỷ lệ khối lượng của thành phần cao su: sợi nano xenluloza cải biến là 100:5 và 168g hỗn

hợp thu được được nhào trộn bằng dụng cụ cán hờ (được sản xuất bởi KANSAI ROLL Co., Ltd.) ở nhiệt độ 40°C trong 5 phút. Sau đó, 0,7g (0,5 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của thành phần cao su) axit stearic, 8,4g (6 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng thành phần cao su) kẽm oxit, 4,9 g (3,5 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng thành phần cao su) lưu huỳnh, và 1g (0,7 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng thành phần cao su) chất tăng lưu hóa (được sản xuất bởi Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., MSA-G, N-oxydietylen-2-benzothiazolyl sulfenamid)) được bổ sung và nhào trộn hỗn hợp thu được bằng dụng cụ cán hờ (được sản xuất bởi KANSAI ROLL Co., Ltd.) ở nhiệt độ 60°C trong 10 phút để thu được tấm chế phẩm cao su chưa lưu hóa.

Tấm này được kẹp giữa các khuôn và được lưu hóa bằng cách ép ở nhiệt độ 150°C trong 10 phút để thu được tấm chế phẩm cao su lưu hóa có độ dày 2mm. Tấm này được cắt thành mẫu thử nghiệm có hình dạng và độ bền kéo định trước, mà là một trong số các đặc tính gia cố, được đo theo tiêu chuẩn JIS K6251 "Rubber, vulcanized or thermoplastics- Determination of tensile stress-strain properties". Khi mỗi giá trị càng cao, chế phẩm cao su lưu hóa được gia cố càng tốt và do đó giá trị cao chứng tỏ độ bền cơ học của cao su là rất tốt.

<Ví dụ 2>

Ví dụ 2 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là canxi clorua được sử dụng thay vì nhôm sulfat.

<Ví dụ so sánh 1>

Ví dụ so sánh 1 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là oleylamin không được bổ sung.

<Ví dụ so sánh 2>

Ví dụ so sánh 2 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là oleylamin không được bổ sung và canxi clorua được sử dụng thay vì nhôm sulfat.

<Ví dụ so sánh 3>

Ví dụ so sánh 3 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là nhôm sulfat không được bổ sung và quá trình tách rắn lỏng không được tiến hành.

<Ví dụ so sánh 4>

Ví dụ so sánh 4 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là oleylamin không được bổ sung, nhôm sulfat không được bổ sung, và quá trình tách rắn lỏng không được tiến hành.

Các kết quả của Ví dụ 1 và 2 và Ví dụ so sánh 1 đến 4 được nêu trong bảng 1. Cả ứng suất nứt và ứng suất của mỗi điểm giữa trong các ví dụ là cao và được làm cân bằng tốt. Trong số các đặc tính này, 100% ứng suất điểm giữa và 300% ứng suất điểm giữa ở cả hai ví dụ đều cao hơn so với các đặc tính này trong các ví dụ so sánh. Trong mỗi ví dụ, không quan sát thấy độ giãn điểm tối đa bị giảm. Các kết quả này chứng tỏ là chế phẩm cao su theo sáng chế có độ bền rất tốt.

[Bảng 1]

Bảng 1

	Hiệu suất (%)	Ứng suất nứt (MPa)	Độ giãn điểm tối đa (%GL)	50% Ứng suất điểm giữa (MPa)	100% Ứng suất điểm giữa (MPa)	300% Ứng suất điểm giữa (MPa)
Ví dụ 1	98	24,3	494	1,3	2,3	8,3
Ví dụ 2	97	23,6	501	1,2	2,2	7,5
Ví dụ so sánh 1	99	18,8	574	0,7	1,1	4,4
Ví dụ so sánh 2	95	23,5	612	0,8	1,5	4,9
Ví dụ so sánh 3	—	22,8	512	1,2	2,1	6,5
Ví dụ so sánh 4	—	24,0	575	0,9	1,6	5,9

<Ví dụ 3>

Ví dụ 3 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là lượng oleylamin bổ sung bằng một nửa lượng trong Ví dụ 1.

<Ví dụ 4>

Ví dụ 4 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là lượng oleylamin bổ sung bằng hai lần lượng trong Ví dụ 1.

<Ví dụ 5>

Ví dụ 5 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là sợi nano xenluloza đã oxy hóa thu được trong ví dụ về quy trình sản xuất 4 được sử dụng thay vì sợi nano xenluloza đã oxy hóa thu được trong ví dụ

về quy trình sản xuất 1.

<Ví dụ 6>

Ví dụ 6 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là stearylamin được sử dụng thay vì oleylamin.

<Ví dụ 7>

Ví dụ 7 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là dodexylamin được sử dụng thay vì oleylamin.

<Ví dụ 8>

Ví dụ 8 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là tetradexylamin được sử dụng thay vì oleylamin.

<Ví dụ 9>

Ví dụ 9 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là propylamin được sử dụng thay vì oleylamin.

Các kết quả của Ví dụ 3 đến 9 được nêu trong bảng 2. Cả ứng suất nứt và ứng suất của mỗi điểm giữa trong các ví dụ là cao và được làm cân bằng tốt. Không quan sát thấy độ giãn điểm tối đa bị giảm. Các kết quả này chứng tỏ rằng chế phẩm cao su theo sáng chế có độ bền rất tốt.

[Bảng 2]

	Hiệu suất (%)	Ứng suất nứt (MPa)	Độ giãn điểm tối đa (%GL)	50% Ứng suất điểm giữa (MPa)	100% Ứng suất điểm giữa (MPa)	300% Ứng suất điểm giữa (MPa)
Ví dụ 3	95	25,7	561	1,1	2,0	7,5
Ví dụ 4	99	17,9	456	1,4	2,3	8,4
Ví dụ 5	96	25,6	536	1,3	2,3	7,4
Ví dụ 6	97	22,0	526	1,1	2,0	7,2
Ví dụ 7	98	22,1	515	1,2	2,1	7,4
Ví dụ 8	98	24,3	526	1,2	2,1	7,6
Ví dụ 9	97	23,2	530	1,2	2,0	7,1

<Ví dụ 10>

Ví dụ 10 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 1 ngoại trừ là sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa thu được trong ví dụ về quy trình sản xuất 2 được sử dụng thay vì sợi nano xenluloza đã oxy hóa thu được trong ví dụ về quy trình sản xuất 1.

<Ví dụ 11>

Ví dụ 11 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 10 ngoại trừ là canxi clorua được sử dụng thay vì nhôm sulfat.

<Ví dụ so sánh 5>

Ví dụ so sánh 5 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 10 ngoại trừ là oleylamin không được bổ sung.

<Ví dụ so sánh 6>

Ví dụ so sánh 6 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 10 ngoại trừ là oleylamin không được bổ sung và canxi clorua được sử dụng thay vì nhôm sulfat.

<Ví dụ so sánh 7>

Ví dụ so sánh 7 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 10 ngoại trừ là nhôm sulfat không được bổ sung và quá trình tách rắn lỏng không được tiến hành.

<Ví dụ so sánh 8>

Ví dụ so sánh 8 được tiến hành bằng phương pháp giống như phương pháp trong Ví dụ 10 ngoại trừ là oleylamin không được bổ sung, nhôm sulfat không được bổ sung, và quá trình tách rắn lỏng không được tiến hành.

Các kết quả của Ví dụ 10 và 11 và Ví dụ so sánh 5 đến 8 được nêu trong Bảng 3. Cả ứng suất nứt và ứng suất của mỗi điểm giữa trong các ví dụ là cao và được làm cân bằng tốt. Không quan sát thấy độ giãn điểm tối đa bị giảm. Các kết quả này chứng tỏ rằng chế phẩm cao su theo sáng chế có độ bền rất tốt.

[Bảng 3]

	Hiệu suất (%)	Ứng suất nứt (MPa)	Độ giãn điểm tối đa (%GL)	50% Ứng suất điểm giữa (MPa)	100% Ứng suất điểm giữa (MPa)	300% Ứng suất điểm giữa (MPa)
Ví dụ 10	98	23,2	510	1,2	2,1	8,0
Ví dụ 11	98	22,9	525	1,1	2,0	7,3
Ví dụ so sánh 5	96	20,1	564	0,7	1,0	4,4
Ví dụ so sánh 6	95	23,8	541	0,8	1,3	4,7
Ví dụ so sánh 7	-	23,1	523	1,1	2,0	6,3
Ví dụ so sánh 8	-	24,3	580	0,8	1,4	5,5

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm cao su chứa các thành phần (A) đến (D) sau:

thành phần (A): sợi nano xenluloza cải biến;

thành phần (B): chất hoạt động bề mặt;

thành phần (C): kim loại đa hóa trị; và

thành phần (D): thành phần cao su; và

trong đó:

thành phần (A) bao gồm ít nhất một thành phần bất kỳ trong số sợi nano xenluloza đã oxy hóa và sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa;

thành phần (B) bao gồm amin béo;

thành phần (C) bao gồm ít nhất một thành phần bất kỳ trong số canxi và nhôm;

lượng thành phần (A) là nằm trong khoảng từ 1 phần khối lượng đến 50 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của thành phần (D); và

lượng thành phần (B) là nằm trong khoảng từ 5 phần khối lượng đến 100 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của thành phần (A).

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó sợi nano xenluloza đã oxy hóa là sợi nano xenluloza đã oxy hóa loại axit.

3. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lượng nhóm carboxy trong sợi nano xenluloza đã oxy hóa nằm trong khoảng từ 0,5mmol/g đến 3,0mmol/g so với khối lượng khô hoàn toàn của sợi nano xenluloza đã oxy hóa.

4. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa là sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa loại axit.

5. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó mức thế bằng nhóm carboxymetyl mỗi đơn vị glucoza của sợi nano xenluloza đã carboxymetyl hóa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,50.

6. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó thành phần (B) bao gồm ít nhất một amin béo được chọn từ nhóm bao gồm oleylamin, stearylamin, tetradexylamin, 1-hexenylamin, 1-dodexenylamin, 9,12-octadecadienylamin, 9,12,15-octadecatrienylamin, linoleylamin, dodexylamin, và propylamin.

7. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó thành phần (C)

bao gồm ít nhất một thành phần được chọn từ canxi clorua, canxi nitrat, nhôm clorua và nhôm sulfat.

8. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó thành phần (D) bao gồm ít nhất một cao su được chọn từ nhóm bao gồm cao su tự nhiên, cao su tự nhiên cải biến, cao su tổng hợp, và cao su tổng hợp cải biến.

9. Phương pháp sản xuất chế phẩm cao su theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

 tạo ra hỗn hợp bằng cách trộn thành phần cao su với sợi nano xenluloza cải biến;

 bổ sung chất hoạt động bề mặt vào hỗn hợp này; và

 bổ sung kim loại đa hóa trị vào hỗn hợp và đông tụ hỗn hợp thu được để tạo ra sản phẩm đông tụ.

10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó phương pháp này bao gồm bước loại nước sau khi đông tụ.

11. Phương pháp theo điểm 9 hoặc 10, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước lưu hóa sản phẩm đã đông tụ.