



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

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

(11)



1-0048932

(51)^{2020.01} C08J 11/08; D06B 3/10

(13) B

(21) 1-2021-06698

(22) 01/05/2020

(86) PCT/EP2020/062221 01/05/2020

(87) WO 2020/221932 05/11/2020

(30) 1906154.8 02/05/2019 GB

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/03/2022 408A

(73) WORN AGAIN TECHNOLOGIES LIMITED (GB)

Biocity Pennyfoot Street Nottingham NG1 1GF (GB)

(72) WALKER, Adam (GB); REID, Joshua E.S. (GB); HAURU, Lauri (GB).

(74) Công ty cổ phần Tư vấn S&B (S&B CONSULTANT., CORP.)

(54) QUY TRÌNH TÁI CHẾ

(21) 1-2021-06698

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tách xenluloza từ nguyên liệu thô, bao gồm các bước:

- a) làm ướt xenluloza bằng hệ thống dung môi thứ nhất để tạo thành xenluloza ướt;
 - b) cho xenluloza ướt tiếp xúc với hệ thống dung môi thứ hai để tạo thành hỗn hợp;
 - c) duy trì hỗn hợp ở nhiệt độ thứ nhất trong khoảng thời gian thứ nhất;
 - d) duy trì hỗn hợp ở nhiệt độ thứ hai trong thời gian thứ hai để hòa tan xenluloza;
- và
- e) loại bỏ hệ thống dung môi thứ nhất và thứ hai chứa xenluloza hòa tan.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tách xenluloza từ nguyên liệu thô. Cụ thể, mặc dù không phải là chuyên biệt, nguyên liệu thô bao gồm vải và/hoặc hàng dệt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhựa là vật liệu đa năng được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp. Tuy nhiên, nhu cầu đối với nhựa cao và ngày càng gia tăng, cùng với khả năng phân hủy sinh học kém, đã dẫn đến một lượng lớn chất thải nhựa. Chất thải này thường khó xử lý và thường bị chôn lấp. Trong khi các quy trình tái chế đã được xây dựng để chuyển chất thải nhựa đã đề cập thành vật liệu sản xuất mới, vẫn còn một số vấn đề liên quan đến việc tái chế nhựa.

Nhựa đặc biệt phổ biến trong ngành dệt may và được sử dụng rộng rãi trong hàng may mặc, có xu hướng thay thế dần. Đó là lý do tạo ra lượng lớn chất thải và sẽ tốt hơn khi những chất thải đã đề cập được tái chế. Hàng dệt thường bao gồm polyeste và bông (tức là xenluloza) với số lượng vượt quá 80% và cả hai đều có tác động lớn tới môi trường. Đặc biệt, sản xuất bông cần một lượng lớn nước và sử dụng phân bón nhân tạo và thuốc trừ sâu. Dựa trên các đặc tính được ưa chuộng của bông, nhu cầu toàn cầu ngày càng tăng.

Xenluloza không tan trong nước hoặc các dung môi hữu cơ thông thường, do liên kết hydro giữa các phân tử có trong xenluloza. Do đó, sợi xenlulo thường được tạo ra thông qua quy trình Viscose, trong đó cacbon disulfua có độc tính cao được sử dụng để tạo ra xenluloza xanthat, có thể hòa tan trong natri hydroxit ngâm nước. Phương pháp thay thế để sản xuất sợi là quy trình Lyocell, trong đó N-metylmorpholin N-oxit (NMMO) được sử dụng để trực tiếp hòa tan tới 14% trọng lượng của xenluloza. Các chất phụ gia ổn định phải được sử dụng để ngăn chặn các phản ứng phụ. Cả hai quy trình đều có những vấn đề lớn về kinh tế và môi trường, do đó cần có quy trình hòa tan xenluloza hiệu quả hơn và lành tính hơn với môi trường.

Gần đây, chất lỏng ion (ILs) đã được sử dụng để hòa tan xenluloza. ILs thường được định nghĩa là muối nóng chảy có điểm nóng chảy dưới 100°C và được đặc biệt ưa thích do tính ổn định của nhiệt và hóa học, tính không cháy và khả năng trộn lẫn với các dung môi khác.

Công bố sáng chế quốc tế số WO03029329 là ví dụ ban đầu về sự hòa tan và tái tạo xenluloza từ chất lỏng ion nóng chảy.

Hermanutz và các tác giả (Macromol. Symp. 2008, 262, 23-27) mô tả việc sử dụng 1-ethyl-3-methyl-imidazoli axetat (EMIM axetat) để hòa tan xenluloza.

Công bố sáng chế quốc tế số WO2007076979 mô tả hệ thống giải pháp cho xenluloza, bao gồm các dung môi protic như nước, metanol và etanol.

Công bố sáng chế quốc tế số WO2007057235 mô tả dung dịch chứa xenluloza và chất lỏng ion có chứa anion và cation làm dung môi.

Công bố sáng chế quốc tế số WO2008043837 mô tả việc sử dụng 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) chất lỏng ion dẫn xuất để hòa tan xenluloza.

Công bố sáng chế quốc tế số WO2014162062 mô tả việc sử dụng chất lỏng ion dựa trên diazabicyclononen (DBN) để hòa tan vật liệu lignoxenluloza.

Sáng chế Trung Quốc số CN106146877 mô tả phương pháp thu hồi phế thải dệt bằng chất lỏng ion. Phương pháp này bao gồm việc xử lý sơ bộ chất thải dệt bằng cách nghiền nhỏ, sau đó trộn chất thải dệt đã xử lý trước, chất lỏng ion và nước trong điều kiện chân không để thu được chất lỏng có chứa xenluloza.

Sáng chế Hoa Kỳ số US2016369456 và Công bố sáng chế quốc tế số WO2017019802 mô tả phương pháp xử lý nguyên liệu thô chứa xenluloza để phân tách các phân tử xenluloza. Phương pháp này bao gồm việc đưa nguyên liệu thô chứa xenluloza vào ít nhất một giai đoạn xử lý trước để tạo ra chất rắn đã qua xử lý có chứa xenluloza; và xử lý chất rắn đã qua xử lý chứa xenluloza bằng chất nghiền bột để phân tách các phân tử xenluloza.

Công bố sáng chế quốc tế số WO2018138416 mô tả việc tạo ra sợi xenluloza hoặc màng, bằng cách hòa tan bột giấy trong chất lỏng ion bao gồm gốc cation 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-eni [TBDH] +.

Công bố sáng chế quốc tế số WO2018115584 mô tả phương pháp tách xenluloza và polyeste khỏi vật liệu, bao gồm các bước trộn vật liệu với phần đầu tiên của chất lỏng ion cơ sở để hòa tan phần thứ nhất của xenluloza và tạo ra dung dịch xenluloza thứ nhất và phần cặn thứ nhất bao gồm polyeste, loại bỏ phần cặn thứ nhất bao gồm polyeste khỏi dung dịch xenluloza thứ nhất, và hướng dung dịch xenluloza thứ nhất đến một hoặc nhiều bước xử lý tiếp theo.

Sáng chế Hoa Kỳ số US1771460 mô tả sự hòa tan xenluloza trong guanidin ở nhiệt độ dưới 0°C.

Sáng chế Anh số GB2560726 mô tả phương pháp chiết xuất polyme từ chất nền bao gồm ít nhất hai polyme. Phương pháp này bao gồm các bước: i) kết hợp chất nền với

hệ thống dung môi thứ nhất, hệ thống dung môi thứ nhất bao gồm chất phụ gia ở nồng độ thứ nhất, để hòa tan polyme thứ nhất và tạo thành hỗn hợp thứ nhất; ii) tách hệ thống dung môi thứ nhất và polyme thứ nhất khỏi hỗn hợp thứ nhất để thu được chất cặn của chất nền thứ nhất; iii) tách polyme thứ nhất khỏi hệ thống dung môi thứ nhất; iv) điều chỉnh nồng độ phụ gia trong hệ thống dung môi thứ nhất thành nồng độ thứ hai để tạo thành hệ thống dung môi thứ hai; v) kết hợp hệ thống dung môi thứ hai với chất cặn của chất nền thứ nhất để hòa tan polyme thứ hai và tạo thành hỗn hợp thứ hai; và vi) phân tách polyme thứ hai khỏi hệ thống dung môi thứ hai.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tuy nhiên, các tài liệu trước đây được trích dẫn hầu hết không thảo luận về việc tích hợp một chất lỏng ion vào quy trình để hòa tan và tái chế xenluloza. Vẫn cần một quy trình đơn giản và cải tiến để tái chế xenluloza từ nguyên liệu thô để tiết kiệm năng lượng, hiệu quả về chi phí và tránh sử dụng các hóa chất hóa học thô và độc hại.

Theo khía cạnh đầu tiên của sáng chế, có một quy trình để phân tách xenluloza từ nguyên liệu thô, bao gồm các bước:

- a) làm ướt xenluloza bằng hệ thống dung môi thứ nhất để tạo thành xenluloza ướt;
 - b) cho xenluloza ướt tiếp xúc với hệ thống dung môi thứ hai để tạo ra hỗn hợp;
 - c) duy trì hỗn hợp ở nhiệt độ thứ nhất trong khoảng thời gian thứ nhất;
 - d) duy trì hỗn hợp ở nhiệt độ thứ hai trong thời gian thứ hai để hòa tan xenluloza;
- và
- e) loại bỏ hệ thống dung môi thứ nhất và thứ hai chứa xenluloza hòa tan.

Các tác giả của sáng chế này đã nhận thấy điều ngạc nhiên rằng các bước tuần tự của quy trình đã đề cập, và trình tự chính xác diễn ra các bước đã đề cập, tạo ra một quy trình hiệu quả để hòa tan và tái chế xenluloza, vượt trội hơn so với những quy trình được mô tả ở kỹ thuật trước đó. Điều này là do quy trình theo sáng chế tiết kiệm chi phí, sử dụng dung môi không nguy hiểm và có các điều kiện quy trình nhẹ.

Điều đáng ngạc nhiên là sự kết hợp của hệ thống dung môi thứ nhất và thứ hai là rất quan trọng để hòa tan xenluloza một cách hiệu quả. Điều cũng ngạc nhiên là hỗn hợp phải được duy trì ở nhiệt độ thứ nhất trong khoảng thời gian thứ nhất và sau đó được duy trì ở nhiệt độ thứ hai trong khoảng thời gian thứ hai. Điều này cho phép hòa tan xenluloza trong một khoảng thời gian ngắn hơn nhiều so với trước đây.

Quy trình này có thể bao gồm các bước tách polyeste khỏi nguyên liệu thô. Đơn xin cấp bằng sáng chế WO2014045062 và WO2016012755 của chúng tôi bộc lộ các

phương pháp hòa tan và chiết xuất polyeste từ nguyên liệu thô, nội dung của chúng được đưa vào đây để tham khảo. Sản phẩm phụ của các quy trình được bộc lộ trong các ứng dụng đã đề cập là xenluloza ướt, có thể tương ứng với bước a) của quy trình theo sáng chế.

Tốt hơn là, các bước tách polyeste khỏi nguyên liệu thô trước các bước tách xenluloza khỏi nguyên liệu thô.

Các tác giả của sáng chế này đã ngạc nhiên nhận thấy rằng điều quan trọng là phải tách polyeste khỏi nguyên liệu thô trước khi tiếp xúc với xenluloza ướt với hệ thống dung môi thứ hai, bởi vì người ta nhận thấy rằng hệ thống dung môi thứ hai không thể tránh khỏi phá hủy polyeste.

Nguyên liệu thô có chứa xenluloza. Xenluloza có thể được cung cấp ở dạng bông, tức là nguyên liệu thô có thể chứa bông. Nguyên liệu thô cũng có thể chứa polyeste và các tạp chất khác, có thể chứa polyme khác, chất nhuộm và/hoặc nước. Do đó, nguyên liệu thô có thể chứa xenluloza và các tạp chất khác.

Nguyên liệu thô có thể chứa bất kỳ vật nào có xenluloza, tốt hơn là vật được tái chế. Nguyên liệu thô có thể bao gồm hàng dệt và/hoặc vải.

Quy trình này có thể bao gồm thêm bước f), trong đó xenluloza được tái tạo từ hệ thống dung môi thứ nhất và thứ hai. Vào cuối quy trình, xenluloza có thể được “tái tạo” và/hoặc được tái tạo bằng cách đưa vào dung môi chống kết tủa xenluloza. Xenluloza này có thể trải qua quy trình chế biến tiếp theo, như rửa, để tạo ra sản phẩm xenluloza tinh khiết.

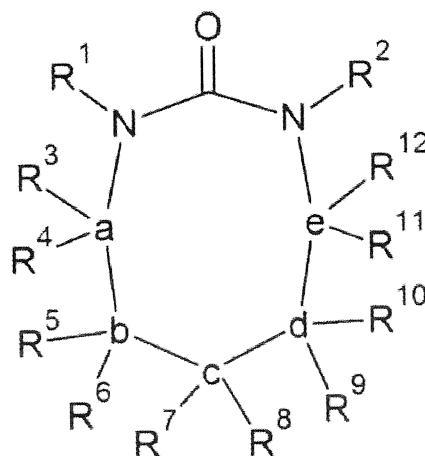
Dung môi chống kết tủa có thể bao gồm axit. Axit có thể bao gồm axit axetic, axit propionic, axit butyric, axit valeric, axit caproic, axit enanthic, axit caprylic, axit pelargonic, axit benzoic và/hoặc sự kết hợp của hai hoặc nhiều loại axit này. Axit có thể bao gồm axit axetic và/hoặc axit propionic.

Hỗn hợp theo sáng chế được định nghĩa bao gồm xenluloza ướt (được làm ướt bởi hệ thống dung môi thứ nhất) và hệ thống dung môi thứ hai.

Lượng xenluloza có thể có trong hỗn hợp phụ thuộc vào mức độ trùng khớp của xenluloza đó. Xenluloza có thể có trong hỗn hợp với số lượng từ khoảng 0,1% đến khoảng 20%, tốt hơn là khoảng 1% đến khoảng 18%, tốt hơn nữa là khoảng 5% đến khoảng 17%, tốt nhất là khoảng 12% đến khoảng 15% trọng lượng của hỗn hợp.

Hệ thống dung môi thứ nhất có thể chứa amit. Amit có thể bao gồm amit tuyến tính, amit dạng vòng, hoặc cả hai amit tuyến tính và dạng vòng. Tốt hơn là, hệ thống dung môi thứ nhất có chứa amit dạng vòng. Amit dạng vòng có thể chứa urê mạch vòng.

Amit mạch vòng có thể chứa các hợp chất theo Công thức chung I:



Công thức I

trong đó R^1 và R^2 đều được chọn bất kỳ từ: nhóm hydro, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl hoặc alkoxy; R^3 đến R^{12} đều được chọn bất kỳ từ: nhóm hydro, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl hoặc alkoxy; trong đó mỗi trong số a đến e là nguyên tử cacbon, trong đó tổng chiều dài mạch thẳng của a-b-c-d-e nằm trong khoảng 2 đến 5 cacbon.

Tổng chiều dài chuỗi tuyến tính của a-b-c-d-e thường nằm trong khoảng từ 2 đến 4 cacbon. Tốt hơn là, tổng chiều dài chuỗi tuyến tính của a-b-c-d-e nằm trong khoảng từ 2 đến 3 cacbon, và tốt hơn nữa là tổng chiều dài chuỗi tuyến tính của a-b-c-d-e là 2 cacbon. Bằng ví dụ không giới hạn, trong một chuỗi năm nguyên tử, a và b có thể tùy chọn có mặt, và c, d và e tùy chọn không có mặt. Mỗi trong số nhóm từ a đến e đều tương đương về các nhóm thế có thể có, và các số nhận dạng từ a đến e và R^3 đến R^{12} cho phép thay thế bất kỳ của từng mạch vòng cacbon với mỗi tùy chọn cho nhóm thế như đã định nghĩa ở trên. Theo đó, tổng kích thước mạch vòng có thể là năm nguyên tử (2 cacbon, ví dụ a và b có mặt và c, d và e không có mặt), sáu nguyên tử (3 cacbon, ví dụ a-c có mặt và d và e không có mặt), bảy nguyên tử (4 cacbon, ví dụ a-d có mặt và e không có mặt) hoặc tám nguyên tử (tất cả a-e đều có mặt). Tuy nhiên, tốt hơn là mạch vòng sẽ có năm hoặc sáu nguyên tử, tốt hơn nữa là năm nguyên tử.

R^3 đến R^{12} có thể là alkyl, tốt hơn là alkyl mạch ngắn như metyl, etyl hoặc n-propyl. Tốt hơn là, mỗi cacbon sẽ chỉ mang một nhóm thế, do đó trên mỗi cacbon sẽ có một nhóm R là H. Theo ví dụ không giới hạn, R^3 có thể là hydro và R^4 được chọn từ

nhóm alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl và alkoxy. Các mẫu tương tự có thể được tìm thấy như b với R^5 và R^6 , c với R^7 và R^8 , d với R^9 và R^{10} , và e với R^{11} và R^{12} .

Tốt hơn là, một hoặc nhiều a-e sẽ có các nhóm R liên kết là H, do đó không phải tất cả các mạch vòng nguyên tử cacbon đều được thế. Bằng một ví dụ không giới hạn, R^3 và/hoặc R^4 có thể được chọn từ alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl và alkoxy nhưng những chất khác của R^5 - R^{12} có thể là H. Chỉ có một nhóm thế ($R \neq H$) trên một số hoặc tất cả các nguyên tử cacbon và/hoặc chỉ có nhóm thế trên một số nguyên tử cacbon, đảm bảo rằng khả năng hòa tan được giữ lại.

Amit mạch vòng có thể bao gồm N-metyl-2-pyrrolidinon, N-etyl-2-pyrrolidinon, N-axetyl-2-pyrrolidinon, δ -valerolactam; ϵ -caprolactam, N-metyl- ϵ -caprolactam, N-axetyl- ϵ -caprolactam, N-phenyl-2-pyrrolidinon, N-benzyl-2-pyrrolidinon, 1,3-dimetyltetrahydro-2-pyrimidone, 1,3-dietyltetrahydro-2-pyrimidone, 1,3-dimetyl-2-imidazolidinon, 1,3-dietyl-2-imidazolidinon, và hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều hơn các loại này.

Tốt hơn là, hệ thống dung môi thứ nhất bao gồm 1,3-dimetyl-2-imidazolidinon (DMI).

Hệ thống dung môi thứ nhất có thể có trong hỗn hợp với lượng từ khoảng 1% đến khoảng 50%, tốt hơn là khoảng 2% đến khoảng 45%, tốt hơn nữa là khoảng 3% đến khoảng 40%, thậm chí tốt hơn nữa là khoảng 5% đến khoảng 35%, tốt nhất là khoảng 10% đến khoảng 30% trọng lượng của hỗn hợp. Phạm vi này được cho là tối ưu nhất cho sự hòa tan xenluloza. Tốt hơn là hệ thống dung môi thứ nhất trong hỗn hợp không vượt quá một lượng khoảng 50%, tốt hơn là khoảng 40%, tính theo trọng lượng của hỗn hợp. Xenluloza không thể hòa tan nếu sử dụng lượng cao hơn của hệ thống dung môi thứ nhất.

Lượng hệ thống dung môi thứ nhất có trong hỗn hợp sẽ phụ thuộc vào hình thái của nguyên liệu thô. Bằng các ví dụ không giới hạn, nguyên liệu thô có thể chứa các sợi vải vụn. Nguyên liệu thô có thể chứa các mẫu vải. Ví dụ trước sẽ chứa hệ thống dung môi thứ nhất với lượng lớn hơn ví dụ sau.

Hệ thống dung môi thứ hai có thể chứa chất lỏng ion. Tốt hơn là, chất lỏng ion bao gồm một axit và một bazơ.

Tốt hơn là, chất lỏng ion là protic. Chất lỏng ion protic thường có thể được điều chế với chi phí thấp hơn nhiều so với chất lỏng ion aprotic do quá trình tổng hợp tương đối đơn giản của chúng.

Bazơ có thể có pK_a trong nước ít nhất là 12.

Bazơ có thể chứa một hoặc nhiều nhóm chức chứa nitơ.

Một hoặc nhiều nhóm chức chứa nitơ có thể được chọn từ các nhóm amin, nhóm imin và/hoặc nhóm amidin, tức là những nhóm có công thức chung $RC(=NR)NR_2$.

Tốt hơn là, bazơ chứa nhiều nhóm amin. Bazơ có thể chứa β -hydro với ít nhất một trong số nhiều nhóm amin.

Bazơ có thể bao gồm guanidin và/hoặc dẫn xuất guanidin. Guanidin là bazơ mạnh có hai nhóm chức amin và một nhóm chức imin.

Guanidin và/hoặc dẫn xuất guanidin có thể thay thế.

Guanidin và/hoặc dẫn xuất guanidin có thể được thế bằng một hoặc nhiều nhóm thế alkyl và/hoặc aryl.

Bazơ có thể bao gồm tetrametylguanidin, dẫn xuất của tetrametylguanidin, pentametylguanidin, dẫn xuất của pentametylguanidin, tetraetylguanidin, dẫn xuất của tetraetylguanidin, pentaetylguanidin, dẫn xuất của pentaetylguanidin, và/hoặc sự kết hợp của hai hoặc nhiều hơn.

Bazơ có thể bao gồm một hoặc nhiều guanidin được thế, trong đó một hoặc nhiều guanidin được thế, mỗi guanidin được thế một cách bất kỳ chứa 4 hoặc 5 nhóm thế alkyl, trong đó mỗi nhóm thế alkyl được chọn bất kỳ từ methyl, ethyl, monoalkylformamidin, dialkylformamidin và trialkylformamidin, trong đó alkylformamidin được thế bởi methyl, ethyl, propyl hoặc isopropyl.

Tốt hơn là, bazơ chứa 1,1,3,3-tetrametylguanidin (TMG).

Bazơ có thể chứa một hoặc nhiều nhóm amidin.

Ví dụ, bazơ có thể bao gồm 1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-en (DBN), 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-en (MTBD) và/hoặc 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-en (DBU).

Axit có thể chứa axit cacboxylic có công thức chung là $RCOOH$, trong đó R là nhóm hydrocacbyl được thế tùy chọn.

Nhóm hydrocacbyl được thế tùy chọn có thể chứa từ một đến tám nguyên tử cacbon. Tốt hơn là nhóm hydrocacbyl được thế tùy chọn chứa ít nhất một nguyên tử cacbon. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, β -H với cacboxylat (tức là trên cacbon liền kề với nhóm cacboxylat) được tin là có vai trò quan trọng trong việc cung cấp các đặc tính hòa tan mong muốn của chất lỏng ion.

Axit có thể chứa axit axetic, axit propionic, axit butyric, axit valeric, axit caproic, axit enanthic, axit caprylic, axit pelargonic, axit benzoic và/hoặc sự kết hợp của hai hoặc nhiều loại axit này. Tốt hơn là, axit chứa axit axetic (OAc) và/hoặc axit propionic. Tốt hơn nữa là, axit chứa axit axetic (OAc).

Bằng cách cụ thể, ví dụ không giới hạn, chất lỏng ion có thể chứa một hoặc nhiều: 1,1,3,3-tetramethylguanidini axetat; 1,1,3,3-tetramethylguanidini propionat; 1,1,2,3,3-pentamethylguanidini axetat; 1,1,2,3,3-pentamethylguanidini propionat; 1,2-dimethyl-5,6-dihydro-4H-pyrimidini axetat; 1,2-dimethyl-5,6-dihydro-4H-pyrimidini propionat; 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eni axetat; 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eni propionat; 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eni axetat; và/hoặc 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eni propionat.

Chất lỏng ion có thể chứa lượng bazơ dư thừa. Nói cách khác, bazơ có thể có trong chất lỏng ion với lượng lớn hơn lượng axit. Các tác giả của sáng chế này đã ngạc nhiên phát hiện ra rằng dung môi chứa chất lỏng ion có lượng bazơ dư thừa so với axit là dung môi hòa tan xenluloza hiệu quả hơn so với dung môi chứa hỗn hợp axit và bazơ. Nếu không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, điều này có thể là do tính cơ bản của liên kết hydro tăng lên của chất lỏng ion chứa lượng bazơ dư thừa.

Bazơ có thể có trong chất lỏng ion với lượng từ khoảng 40% mol đến khoảng 80% mol, tốt hơn là khoảng 45% mol đến khoảng 75% mol, tốt hơn nữa là khoảng 50% mol đến khoảng 70% mol, thậm chí tốt hơn nữa là khoảng 52% mol đến khoảng 68% mol, tốt nhất là khoảng 55% mol đến khoảng 65% mol. Tốt hơn là bazơ trong chất lỏng ion không vượt quá một lượng khoảng 80% mol. Xenluloza không thể hòa tan nếu sử dụng lượng bazơ cao hơn.

Axit có thể có trong chất lỏng ion với lượng từ khoảng 20% mol đến khoảng 60% mol, tốt hơn là khoảng 25% mol đến khoảng 55% mol, tốt hơn nữa là khoảng 30% mol đến khoảng 50% mol, thậm chí tốt hơn nữa là khoảng 32% mol đến khoảng 48% mol, tốt nhất là khoảng 35% mol đến khoảng 45% mol.

Các tác giả của sáng chế này phát hiện ra điều đáng ngạc nhiên là hỗn hợp chất lỏng ion, chứa 1,1,3,3-tetramethylguanidin và axit axetic tức là 1,1,3,3-tetramethylguanidini axetat, và 1,3-dimethyl-2-imidazolidinon đặc biệt hiệu quả trong việc hòa tan xenluloza. Hỗn hợp này đã được phát hiện để hòa tan có chọn lọc xenluloza, chứ không phải polyme khác như polypropylen, polytetrafluoroetylen và nylon, có thể có trong nguyên liệu thô.

Không có bị ràng buộc bởi lý thuyết, cần có quy trình gồm hai bước để hòa tan xenluloza hiệu quả. Hỗn hợp được duy trì ở nhiệt độ thứ nhất trong khoảng thời gian thứ

nhất, cho phép tăng lên, giảm xuống và đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp được duy trì ở nhiệt độ thứ hai trong khoảng thời gian thứ hai, trong đó xenluloza được hòa tan. Nhiệt độ thứ nhất có thể khác nhiệt độ thứ hai. Tốt hơn là nhiệt độ thứ nhất lớn hơn nhiệt độ thứ hai. Nhiệt độ thứ nhất có thể nằm trong khoảng từ khoảng 70°C đến khoảng 120°C, tốt hơn là từ khoảng 80°C đến khoảng 120°C, tốt hơn nữa là từ khoảng 90°C đến khoảng 120°C, thậm chí tốt hơn nữa là từ khoảng 100°C đến khoảng 120°C, tốt nhất là từ khoảng 100°C đến khoảng 110°C. Tốt hơn là nhiệt độ đầu tiên không vượt quá 120°C.

Nhiệt độ thứ hai phụ thuộc vào khối lượng phân tử của xenluloza. Nhiệt độ thứ hai có thể nằm trong khoảng từ khoảng 20°C đến khoảng 75°C, tốt hơn là từ khoảng 20°C đến khoảng 70°C, tốt hơn nữa là từ khoảng 20°C đến khoảng 60°C, tốt nhất là từ khoảng 20°C đến khoảng 50°C.

Khoảng thời gian thứ nhất có thể bằng khoảng thời gian thứ hai. Khoảng thời gian thứ nhất có thể khác khoảng thời gian thứ hai. Khoảng thời gian thứ nhất có thể dài hơn khoảng thời gian thứ hai. Khoảng thời gian thứ nhất có thể ngắn hơn khoảng thời gian thứ hai.

Khoảng thời gian thứ nhất có thể nằm trong khoảng từ 0,1 giờ đến khoảng 24 giờ, tốt hơn là từ 0,1 giờ đến khoảng 12 giờ, tốt hơn nữa là từ khoảng 0,1 giờ đến khoảng 6 giờ, thậm chí tốt hơn nữa là từ khoảng 0,1 giờ đến khoảng 4 giờ, tốt hơn nhiều là từ khoảng 0,1 giờ đến khoảng 1 giờ, tốt hơn rất nhiều là từ khoảng 0,2 giờ đến khoảng 1 giờ, tốt nhất là từ khoảng 0,2 giờ đến khoảng 0,5 giờ.

Khoảng thời gian thứ hai có thể nằm trong khoảng từ 0,1 giờ đến khoảng 24 giờ, tốt hơn là từ 0,1 giờ đến khoảng 12 giờ, tốt hơn nữa là từ 0,1 giờ đến khoảng 6 giờ, tốt nhất là từ khoảng 0,1 giờ đến khoảng 3 giờ.

Về cơ bản, hỗn hợp có thể không có nước. Các tác giả của sáng chế này đã phát hiện ra rằng sự có mặt của nước trong nguyên liệu thô hoặc trong hệ thống dung môi thứ nhất hoặc thứ hai ảnh hưởng mạnh đến nhiệt độ thứ nhất và thứ hai, và theo đó là khả năng của quy trình hòa tan xenluloza. Không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, điều này là do nước là dung môi chống kết tủa của xenluloza, vì nước phá vỡ mạng lưới liên kết hydro giữa chất lỏng ion và xenluloza. Do đó, tốt hơn là hạn chế lượng nước trong hỗn hợp.

Bởi “sự giải phóng đáng kể”, tốt hơn là nước có mặt (nếu có) với lượng nhỏ hơn khoảng 4% trọng lượng, tốt hơn nữa là ít hơn khoảng 3% trọng lượng, tốt hơn nhiều là ít hơn khoảng 2% trọng lượng, tốt nhất là ít hơn khoảng 1% trọng lượng của hỗn hợp.

Người ta nhận thấy rằng xenluloza không thể hòa tan trong hỗn hợp theo sáng chế khi nước có mặt với lượng lớn hơn khoảng 4% trọng lượng.

Theo khía cạnh thứ hai của sáng chế, đề cập đến quy trình để tách polyeste và xenluloza từ nguyên liệu thô, bao gồm các bước:

- i. hòa tan và chiết xuất polyeste; và
- ii. tách xenluloza theo sáng chế.

Đơn xin cấp bằng sáng chế có Công bố sáng chế quốc tế số WO2014045062 và Công bố sáng chế quốc tế số WO2016012755 của chúng tôi bộc lộ các phương pháp hòa tan và chiết xuất polyeste từ nguyên liệu thô, nội dung của chúng được đưa vào đây để tham khảo. Sản phẩm phụ của các quy trình được bộc lộ trong các ứng dụng đã đề cập là xenluloza ướt, có thể tương ứng với bước a) của quy trình theo sáng chế.

Quy trình này có thể bao gồm thêm các bước hòa tan và loại bỏ chất nhuộm khỏi nguyên liệu thô. Quy trình này có thể bao gồm thêm các bước hòa tan và loại bỏ tạp chất khỏi nguyên liệu thô. Quy trình này có thể bao gồm thêm các bước hòa tan và loại bỏ các chất nhuộm và tạp chất khỏi nguyên liệu thô. Polyeste có thể chứa axit polyglycolic, axit polylactic, polycaprolacton, polyetylen adipat, polyhydroxyalkanoat, polyetylen terephtalat, polybutylen terephtalat, polytrimetylen terephtalat, polyetylen naphtalat và/hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều hơn các chất này. Tốt hơn là, polyeste chứa polyetylen terephtalat.

Theo khía cạnh thứ ba của sáng chế, đề cập đến quy trình tách polyeste và xenluloza từ nguyên liệu thô bằng cách sử dụng hệ thống dung môi bao gồm urê mạch vòng và chất lỏng ion, bao gồm axit cacboxylic và guanidin được thể tùy chọn.

Guanidin được thể tùy chọn có thể có trong chất lỏng ion với một lượng lớn hơn lượng axit cacboxylic.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn khi tham chiếu đến các ví dụ và số liệu sau đây, trong đó;

Hình 1 minh họa % trọng lượng của xenluloza hòa tan thay đổi như thế nào với % trọng lượng của DMI trong hỗn hợp, và tỷ lệ axit:bazơ trong IL.

Mô tả chi tiết sáng chế

Ví dụ 1

Các tấm bông đã qua sử dụng (PCC) được cắt nhỏ, 7,5 g, được làm nóng trong một lượng lớn DMI ở 110°C trong 1 đến 2 giờ. DMI dư thừa đã được loại bỏ và lượng DMI giữ lại của vải được tính bằng 2,7 lần khối lượng của nó. Trong một bình khác, TMGA (tỷ lệ 60:40 mol TMG:Axetat) được điều chế và giữ nóng ở 110°C. Để tính tổng DMI trong hệ thống 30g DMI bổ sung đã được thêm vào hàng dệt ướt, để đưa % trọng lượng DMI cuối cùng trong dung dịch lên 20% trọng lượng và nồng độ bông là 5% trọng lượng. Dung dịch IL nóng được chuyển từ bình của nó vào bình chứa hàng dệt ướt có DMI và việc khuấy được bắt đầu với máy khuấy trên cao và cánh quạt tiêu chuẩn. Trộn vải trong dung môi thật đều, với tất cả vải được “di chuyển” xung quanh bình thí nghiệm theo chuyển động tròn bởi cánh quạt đồng thời nhìn thấy một dòng xoáy mạnh. Trong vòng 20 phút, vải đã được đồng nhất hoàn toàn trong dung môi, ở giai đoạn “nghiền” không hòa tan ở nhiệt độ cao. Sau 1 giờ làm lạnh đến nhiệt độ phòng mà không cần khuấy, một dung dịch trong và nhớt được tạo thành.

Ví dụ so sánh A

Dung dịch TMGA (tỷ lệ 60:40 mol TMG:Axetat) và DMI được tạo thành và khuấy ở 110°C bằng máy khuấy trên cao ở tốc độ RPM thấp nhất. Sau 15 phút phản ứng và cân bằng nhiệt độ, PCC đã được cắt nhỏ được thêm vào để tạo ra dung dịch cuối cùng chứa 20% trọng lượng DMI và 5% trọng lượng PCC. Sau 40 phút hỗn hợp được quan sát để đạt đến điểm mà vải phồng lên và phân tán trong dung môi. Sau khi làm lạnh, độ nhớt tăng lên nhanh chóng, và dung dịch lớn trở nên trong hơn, nhưng vẫn còn một lượng bông đáng kể chưa hòa tan trong dung dịch. Dung dịch được làm nóng lại đến 110°C và khuấy ở tốc độ RPM cao hơn trong khoảng 20 phút. Khi làm lạnh đến nhiệt độ phòng, những mảnh bông vẫn chưa hòa tan và dung dịch không hoàn toàn trong suốt, mà hơi đục.

Ví dụ so sánh này chứng tỏ tầm quan trọng của việc trước tiên là làm ướt xenluloza bằng hệ thống dung môi thứ nhất để tạo thành xenluloza ướt, trước khi tiếp xúc xenluloza ướt với hệ thống dung môi thứ hai. Quy trình có hệ thống này cho phép xenluloza được hòa tan hoàn toàn.

Ví dụ 2

Hình 1 minh họa ảnh hưởng của việc thay đổi % trọng lượng của DMI trong hỗn hợp và tỷ lệ axit:bazơ trong IL, có ảnh hưởng đến % trọng lượng của xenluloza hòa tan trong hỗn hợp.

Hỗn hợp bông và dung môi được làm nóng đến 80°C qua đêm và sau đó được làm mát đến nhiệt độ phòng. Giới hạn bão hòa xenluloza (% khối lượng lớn nhất của

xenluloza hòa tan trong hỗn hợp) được xác định khi dung dịch có màu đục, vẩn đục hoặc vẫn còn sợi chưa hòa tan.

Như được minh họa trong Hình 1, đối với các điều kiện như mô tả, người ta thấy rằng % trọng lượng của xenluloza hòa tan đạt cực đại vào khoảng 55:45 đến 60:40% mol [TMGH]: [OAc] và 20 đến 30% trọng lượng DMI. Điều này minh họa tối đa 7,5% trọng lượng PCC được hòa tan.

Đáng ngạc nhiên, người ta thấy rằng các hỗn hợp chứa 50:50% mol [TMGH]: [OAc] hòa tan PCC ít hơn một chút (với tối đa 5% trọng lượng) so với những hỗn hợp sử dụng quá nhiều TMG. Mặt khác, lượng dư OAc (tức là 45:55% mol [TMGH]: [OAc]) đã ngăn cản sự hòa tan xenluloza xảy ra.

Ở các chế phẩm có tỷ lệ [TMGH] lớn hơn 70:30 mol: [OAc] người ta thấy rằng khả năng hòa tan xenluloza giảm. Hỗn hợp chứa 80:20% mol [TMGH]: [OAc] chỉ hòa tan tối đa 2,5% trọng lượng PCC, và hỗn hợp chứa 90:10% mol [TMGH]: [OAc] không thể hòa tan bất kỳ xenluloza nào.

Hình 1 cũng minh họa ảnh hưởng của sự thay đổi % trọng lượng của hệ thống dung môi thứ nhất (trong trường hợp này là DMI) trong hỗn hợp đối với % trọng lượng của xenluloza hòa tan trong hỗn hợp.

Như có thể thấy trong hình, trong khoảng 0 đến 10% trọng lượng DMI hỗn hợp chỉ có thể hòa tan tối đa 5% trọng lượng xenluloza. Xenluloza nhiều nhất (lên đến 7,5% trọng lượng) có thể được hòa tan trong khoảng 10 đến 30% trọng lượng DMI. Điều này giảm ở các giá trị của DMI lớn hơn 30% trọng lượng và giảm đáng kể ở các giá trị của DMI lớn hơn 40% trọng lượng. Người ta nhận thấy rằng không có xenluloza nào có thể hòa tan trong các hỗn hợp có DMI với lượng lớn hơn 60% trọng lượng.

Ví dụ 3

Bảng 1 minh họa có hay không các mẫu xenluloza hòa tan ở các tỷ lệ [TMGH]:[OAc] khác nhau, % trọng lượng DMI khác nhau và nhiệt độ thứ nhất khác nhau. Các tỷ lệ trong bảng liên quan đến tỷ lệ [TMGH]:[OAc]. Dấu gạch chéo chỉ ra mẫu đã hòa tan.

Bảng 1

% DMI	Nhiệt độ đầu tiên = 110°C		Nhiệt độ đầu tiên = 80°C	
	50:50	60:40	50:50	60:40
0	X	X		X
10	X	X		

20	X	X		X
30	X	X		X
40	X	X		

Như có thể thấy từ bảng, xenluloza có thể hòa tan trong hỗn hợp của cả 50:50 và 60:40 [TMGH]:[OAc] trong khoảng 0 đến 40% trọng lượng DMI và với nhiệt độ thứ nhất là 110°C. Tuy nhiên, với nhiệt độ thứ nhất là 80°C, không mẫu xenluloza nào trong hỗn hợp 50:50 có thể hòa tan. Mặt khác, hỗn hợp bao gồm 60:40 [TMGH]:[OAc] cùng với 0 đến 30% trọng lượng DMI có thể hòa tan xenluloza.

Điều này chứng minh thêm rằng những hỗn hợp chứa lượng dư TMGH hoạt động tốt hơn so với những hỗn hợp chứa lượng TMGH và OAc cân bằng.

Ví dụ 4

Một loạt các chế phẩm DMI (0 đến 40% trọng lượng của hỗn hợp) và hai tỷ lệ [TMGH]: [OAc] trong chất lỏng ion (50:50 và 60:40) đã được sử dụng để chứng tỏ ảnh hưởng của nhiệt độ thứ hai và khoảng thời gian thứ hai. 2,5% trọng lượng và 5% trọng lượng PCC đã được sử dụng, và kết quả được nêu trong Bảng 2 và 3. Trong mọi trường hợp, nhiệt độ thứ nhất là 110°C. Từ “phần” chỉ ra rằng hỗn hợp hầu hết trong suốt, nhưng có một số mảnh sợi /bông bị mắc kẹt, hoặc không hoàn toàn trong suốt.

Bảng 2

2,5% trọng lượng PCC		50:50 [TMGH]:[OAc]			60:40 [TMGH]:[OAc]		
DMI/ trọng lượng	%	Khoảng thời gian thứ nhất nhỏ nhất (phút)	Khoảng thời gian thứ hai trung bình (phút:giây)	Khoảng nhiệt độ thứ hai trung bình (°C)	Khoảng thời gian thứ nhất nhỏ nhất (phút)	Khoảng thời gian thứ hai trung bình (phút:giây)	Khoảng nhiệt độ thứ hai trung bình (°C)
0		60	9:58	49	10	3:05	75
10		10	7:53	53	10	3:44	69,4
20		15	11:01	46	10	4:08	62,4
30		15	16:47	37	15	7:16	49
40		60	Qua đêm	Nhiệt độ phòng	15 (phần)	27:48	Nhiệt độ phòng

Bảng 3

5,0% trọng lượng PCC		50:50 [TMGH]:[OAc]			60:40 [TMGH]:[OAc]		
DMI/ trọng lượng	%	Khoảng thời gian thứ nhất nhỏ nhất (phút)	Khoảng thời gian thứ hai trung bình (phút:giây)	Khoảng nhiệt độ thứ hai trung bình (°C)	Khoảng thời gian thứ nhất nhỏ nhất (phút)	Khoảng thời gian thứ hai trung bình (phút:giây)	Khoảng nhiệt độ thứ hai trung bình (°C)
0		60 (phần)	21:06	32,6 (phần)	30	6:33	62
10		10	11:56	45,3	10	5:19	65
20		30	20:46	37,8	10	6:37	60
30		240	Qua đêm	Nhiệt độ phòng	45	19:14	33
40		60 (phần)	1+ ngày (phần)	Nhiệt độ phòng	30 (phần)	1+ giờ (phần)	Nhiệt độ phòng

Như có thể thấy từ các bảng, khoảng thời gian thứ hai nhanh hơn đáng kể đối với hỗn hợp 60:40 [TMGH]:[OAc] so với 50:50 [TMGH]:[OAc]. Do đó, rõ ràng là xenluloza có thể hòa tan nhanh hơn trong các hỗn hợp có lượng TMGH dư thừa.

Hơn nữa, hỗn hợp 60:40 [TMGH]:[OAc] thường hòa tan xenluloza ở nhiệt độ thứ hai cao hơn so với hỗn hợp 50:50 [TMGH]:[OAc], và do đó cần ít giảm nhiệt độ hơn so với nhiệt độ thứ nhất. Việc giảm nhiệt độ thấp hơn có lợi là tiết kiệm năng lượng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tách xenluloza từ nguyên liệu thô, bao gồm các bước:

- a) làm ướt xenluloza bằng hệ thống dung môi thứ nhất để tạo thành xenluloza ướt;
- b) cho xenluloza ướt tiếp xúc với hệ thống dung môi thứ hai để tạo thành hỗn hợp;
- c) duy trì hỗn hợp ở nhiệt độ thứ nhất trong khoảng thời gian thứ nhất;
- d) duy trì hỗn hợp ở nhiệt độ thứ hai trong thời gian thứ hai để hòa tan xenluloza;

và

- e) loại bỏ hệ thống dung môi thứ nhất và thứ hai chứa xenluloza hòa tan,

trong đó hệ thống dung môi thứ nhất bao gồm urê mạch vòng, và hệ thống dung môi thứ hai bao gồm chất lỏng ion chứa axit cacboxylic là axit và guanidin và/hoặc dẫn xuất guanidin là bazơ.

2. Quy trình theo điểm 1, còn bao gồm các bước tách polyeste khỏi nguyên liệu thô.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó các bước tách polyeste khỏi nguyên liệu thô thực hiện trước các bước tách xenluloza khỏi nguyên liệu thô.

4. Quy trình theo điểm 2 hoặc điểm 3, trong đó polyeste chứa axit polyglycolic, axit polylactic, polycaprolacton, polyetylen adipat, polyhydroxyalkanoat, polyetylen terephthalat, polybutylen terephthalat, polytrimetylen terephthalat, polyetylen naphthalat, và/hoặc sự kết hợp của hai hoặc nhiều hơn của chúng.

5. Quy trình theo điểm 4, trong đó polyeste chứa polyetylen terephthalat.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, bao gồm các bước hòa tan và loại bỏ chất nhuộm và/hoặc tạp chất khỏi nguyên liệu thô.

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, còn bao gồm bước f), trong đó xenluloza được tách ra từ hệ thống dung môi thứ nhất và thứ hai.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó nguyên liệu thô bao gồm hàng dệt và/hoặc vải.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó xenluloza có trong hỗn hợp với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến khoảng 20% trọng lượng của hỗn hợp.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến điểm 9, trong đó hệ thống dung môi thứ nhất bao gồm 1,3-dimetyl-2-imidazolidinon.

11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó hệ thống dung môi thứ nhất có trong hỗn hợp với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 50% trọng lượng của hỗn hợp.

12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó bazơ có pK_a ngậm nước ít nhất là 12.

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12, trong đó bazơ chứa tetramethylguanidin, dẫn xuất của tetramethylguanidin, pentamethylguanidin, dẫn xuất của pentamethylguanidin, tetraethylguanidin, dẫn xuất của tetraethylguanidin, pentaethylguanidin, dẫn xuất của pentaethylguanidin, và/hoặc sự kết hợp của hai hoặc nhiều hơn.

14. Quy trình theo điểm 13, trong đó bazơ chứa 1,1,3,3-tetramethylguanidin.

15. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 14, trong đó axit bao gồm axit cacboxylic có công thức chung $RCOOH$, trong đó R là nhóm hydrocacbyl được thế bất kỳ.

16. Quy trình theo điểm 15, trong đó nhóm hydrocacbyl được thế bất kỳ bao gồm từ một đến tám nguyên tử cacbon.

17. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến điểm 16, trong đó axit chứa axit axetic.

18. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 17, trong đó chất lỏng ion chứa một hoặc nhiều 1,1,3,3-tetramethylguanidini axetat; 1,1,3,3-tetramethylguanidini propionat; 1,1,2,3,3-pentamethylguanidini axetat; 1,1,2,3,3-pentamethylguanidini propionat; 1,5-diazabixyclo[4.3.0]non-5-eni axetat; 1,5-diazabixyclo[4.3.0]non-5-eni propionat; 1,5,7-triazabixyclo[4.4.0]dec-5-eni axetat; và/hoặc 1,5,7-triazabixyclo[4.4.0]dec-5-eni propionat.

19. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 18, trong đó bazơ có trong chất lỏng ion với lượng lớn hơn lượng của axit.

20. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 19, trong đó bazơ có trong chất lỏng ion với lượng nằm trong khoảng từ 40% mol đến khoảng 80% mol.

21. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 20, trong đó axit có trong chất lỏng ion với lượng nằm trong khoảng từ 20% mol đến khoảng 60% mol.

22. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 21, trong đó nhiệt độ thứ nhất lớn hơn nhiệt độ thứ hai.

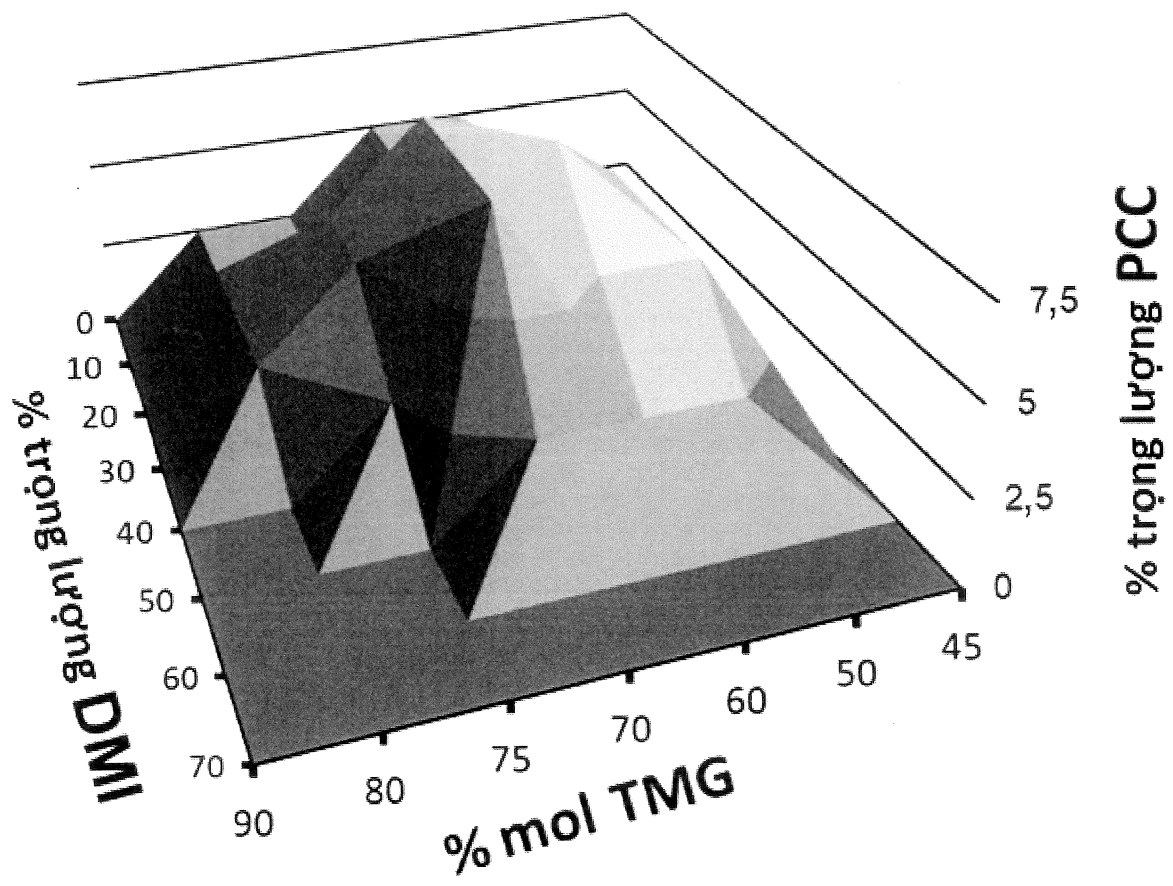
23. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 22, trong đó nhiệt độ thứ nhất nằm trong khoảng từ khoảng 70°C đến khoảng 120°C .

24. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 23, trong đó nhiệt độ thứ hai nằm trong khoảng từ khoảng 20°C đến khoảng 75°C .

25. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 24, trong đó hỗn hợp về cơ bản không có nước.

26. Quy trình theo điểm 25, trong đó “về cơ bản không có” biểu thị tỷ lệ lượng nước (nếu có) trong hỗn hợp với một lượng là:

- a) nhỏ hơn 4% trọng lượng;
 - b) nhỏ hơn 3% trọng lượng;
 - c) nhỏ hơn 2% trọng lượng; hoặc
 - d) ít hơn 1% trọng lượng
- của hỗn hợp.



HÌNH 1