



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) 
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
1-0049202
(51)^{2020.01} C08B 5/14; C08B 15/06; C08L 79/02; (13) B
C08L 1/08; C08L 101/12; C08B 15/04
-

- (21) 1-2021-02083 (22) 05/09/2019
(86) PCT/JP2019/035024 05/09/2019 (87) WO2020/059525 26/03/2020
(30) 2018-177610 21/09/2018 JP
(45) 25/07/2025 448 (43) 25/06/2021 399A
(73) TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD. (JP)
18-1, Higashi-Gotanda 2-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 1418627, Japan
(72) NAGAHAMA, Hideaki (JP); KINOSHITA, Yuuki (JP); YAMADA, Toshiki (JP).
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)
-

- (54) NANOXENLULOZA, PHƯƠNG PHÁP TẠO RA NANOXENLULOZA VÀ SẢN PHẨM BAO GỒM HỖN HỢP CHỨA NANOXENLULOZA

(21) 1-2021-02083

(57) Sáng chế đề cập đến nanoxenluloza chứa nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo, mỗi một nhóm xuất phát từ quá trình xử lý bằng axit sulfuric, và nhóm chức anion xuất phát từ quá trình xử lý ưa nước. Vì tổng lượng nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo và nhóm chức anion là lớn hơn 0,1 mmol/g và không lớn hơn 4,0 mmol/g, nên nanoxenluloza có độ dài sợi ngắn và chứa một lượng lớn nhóm chức anion, sao cho nanoxenluloza có khả năng thể hiện các đặc tính ngăn cản và khả năng xử lý tuyệt vời, và cũng có hiệu quả kinh tế tuyệt vời. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp tạo ra nanoxenluloza cũng như sản phẩm bao gồm hỗn hợp chứa nanoxenluloza.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến nanoxenluloza và phương pháp tạo ra nanoxenluloza này. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến nanoxenluloza chứa nhóm chức anion và có các đặc tính ngăn cản khí và khả năng xử lý tuyệt vời, và phương pháp tạo ra sản phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nanoxenluloza đã được đề xuất sử dụng làm vật liệu sinh khối cải tiến cho các ứng dụng khác nhau như các chất phụ gia chức năng và vật liệu composit dạng màng. Cụ thể, đã biết rằng, các vật liệu của màng được tạo ra từ các sợi nano xenluloza hoặc màng đa lớp chứa các sợi nano xenluloza chẳng hạn có khả năng ngăn cản hoặc làm giảm sự hòa tan và/hoặc sự khuếch tán khí vì các vật liệu chứa các liên kết hydro giữa các sợi xenluloza và các tương tác liên kết ngang vững chắc, bằng cách đó thể hiện các đặc tính ngăn cản khí tuyệt vời như các đặc tính ngăn cản khí oxy. Vì lý do này, vật liệu ngăn cản chứa các sợi nano xenluloza đã được đề xuất.

Để sợi hóa các sợi xenluloza, quá trình xử lý hóa học có thể được tiến hành thực hiện ngoài quá trình xử lý cơ học. Trong quá trình xử lý hóa học, nhóm chức ưa nước như nhóm carboxyl hoặc nhóm axit phosphoric được đưa vào trong nhóm hydroxyl của xenluloza, sao cho có thể giảm bớt năng lượng cần thiết cho quá trình sợi hóa và các đặc tính ngăn cản và khả năng phân tán trong dung môi nước được cải thiện.

Chẳng hạn, tài liệu patent 1 dưới đây bộc lộ vật liệu ngăn cản khí chứa các sợi xenluloza có đường kính sợi trung bình không lớn hơn 200 nm. Hàm lượng nhóm carboxyl cấu thành các sợi xenluloza nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2 mmol/g.

Tài liệu patent 2 dưới đây mô tả các sợi xenluloza mịn có đường kính sợi tối đa không lớn hơn 1000 nm và đường kính sợi trung bình số nằm trong khoảng từ 2 đến 150 nm. Các sợi xenluloza khác biệt ở chỗ, một phần nhóm hydroxyl của xenluloza được oxy hóa thành ít nhất một nhóm chức được chọn từ nhóm gồm nhóm carboxyl và nhóm aldehyt, và các sợi xenluloza có cấu trúc tinh thể xenluloza I.

Tài liệu patent 3 dưới đây đề xuất sợi xenluloza mịn được este hóa bằng phosphoric. Khi sợi được cung cấp ở dạng dung dịch nước phân tán 0,2% khối lượng, nó có độ đục dung dịch không lớn hơn 15% và chứa từ 0,6 đến 3,8 mmol/g nhóm axit mạnh xuất phát từ nhóm axit phosphoric.

Các tài liệu về tình trạng kỹ thuật:

Các tài liệu sáng chế:

[Tài liệu patent 1] JP 4965528 B

[Tài liệu patent 2] JP 4998981 B

[Tài liệu patent 3] JP 6128212 B

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế:

Tuy nhiên, vì các sợi nano xenluloza mô tả trong các tài liệu patent này có độ dài sợi dài, nên chúng vẫn không thỏa mãn theo quan điểm về các đặc tính ngăn cản khí. Các sợi nano xenluloza được xử lý theo phương thức hóa học sử dụng chất xúc tác TEMPO có độ nhớt cao, và do vậy, các sợi vẫn không thỏa mãn theo quan điểm về khả năng xử lý hoặc tương tự. Chẳng hạn, chế phẩm phủ chứa các sợi có thể có khả năng phủ kém. Các sợi nano xenluloza có thể tạo ra các đặc tính ngăn cản khí mạnh hơn khi độ dài sợi giảm xuống, nhưng điều này có thể đòi hỏi quá trình xử lý bổ sung và làm

giảm hiệu quả kinh tế của nó.

Tinh thể nano xenluloza, tinh thể này thu được bằng cách thủy phân sợi xenluloza bằng axit mạnh, nanoxenluloza đã được biết là có độ dài sợi ngắn hơn so với độ dài sợi của sợi nano xenluloza. Tuy nhiên, tinh thể nano xenluloza thông thường có các đặc tính ngăn cản khí kém hơn so với các sợi nano xenluloza có nhóm carboxyl nêu trên hoặc tương tự.

Do đó, mục đích của sáng chế là đề cập đến nanoxenluloza có độ dài sợi ngắn và chứa một lượng lớn nhóm chức anion. Nanoxenluloza có khả năng thể hiện các đặc tính ngăn cản và khả năng xử lý tuyệt vời, và cũng thể hiện hiệu quả kinh tế tuyệt vời. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp tạo ra nanoxenluloza.

Mục đích khác của sáng chế là đề cập đến sản phẩm có lớp chứa nanoxenluloza được truyền các đặc tính ngăn cản khí và khả năng kết dính giữa các lớp tuyệt vời.

Phương tiện giải quyết vấn đề

Sáng chế đề cập đến nanoxenluloza chứa nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo, mỗi nhóm xuất phát từ quá trình xử lý bằng axit sulfuric, và nhóm chức anion xuất phát từ quá trình xử lý ưa nước, trong đó tổng lượng của nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo và nhóm chức anion là lớn hơn 0,1 mmol/g và không lớn hơn 4,0 mmol/g.

Trong nanoxenluloza theo sáng chế, tốt hơn là:

1. nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo là nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo xuất phát từ quá trình xử lý bằng axit sulfuric của tinh thể nano xenluloza;
2. nhóm chức anion ít nhất là một nhóm được chọn từ nhóm axit sulfuric, nhóm sulfo,

nhóm axit phosphoric, hoặc nhóm carboxyl; và

3. nanoxenluloza chứa tinh thể nano xenluloza có độ rộng sợi không lớn hơn 50 nm và tỷ lệ co nằm trong khoảng từ 5 đến 50, và/hoặc các sợi nano xenluloza có độ rộng sợi không lớn hơn 50 nm và tỷ lệ co không nhỏ hơn 10.

Sáng chế còn đề cập đến sản phẩm bao gồm hỗn hợp chứa nanoxenluloza và nhựa cation đa hóa trị.

Trong sản phẩm, nhựa cation đa hóa trị tốt hơn là polyetylenimin.

Sáng chế còn đề cập đến phương pháp tạo ra nanoxenluloza theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4. Phương pháp bao gồm bước: cho tinh thể nano xenluloza chứa nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo tiến hành quá trình xử lý ưa nước. Ở đây, tinh thể nano xenluloza có thể thu được bằng cách cho vật liệu xenluloza tiến hành quá trình xử lý bằng axit sulfuric.

Tốt hơn trong phương pháp tạo ra nanoxenluloza theo sáng chế, quá trình xử lý ưa nước là quá trình xử lý sử dụng bất kỳ trong số carbodiimit, axit sulfuric, phức lưu huỳnh trioxit-pyridin, axit phosphoric-ure, chất xúc tác TEMPO, hoặc chất oxy hóa.

Hiệu quả của sáng chế:

Nanoxenluloza theo sáng chế chứa nhóm axit sulfuric, nhóm sulfo, và nhóm chức anion như nhóm carboxyl với lượng lớn hơn 0,1 mmol/g và không lớn hơn 4,0 mmol/g. Vì cấu trúc đặc tự tổ chức được tạo ra do lực đẩy điện tích trong nanoxenluloza, các đặc tính ngăn cản khí tuyệt vời có thể được thể hiện.

Tinh thể nano xenluloza có độ dài sợi ngắn góp phần cải thiện hơn nữa các đặc tính ngăn cản khí ở dạng hiệp lực với cấu trúc tự tổ chức.

Trong sản phẩm được tạo ra từ hỗn hợp chứa nanoxenluloza theo sáng chế và nhựa cation đa hóa trị, nhựa cation đa hóa trị được khuếch tán tự nhiên trong các sợi nanoxenluloza để tạo ra hỗn hợp trong đó nhựa cation đa hóa trị có mặt trong các sợi nanoxenluloza trong khi cấu trúc đặc tự tổ chức của các nanoxenluloza được giữ nguyên. Kết quả là, cấu trúc tự tổ chức của nanoxenluloza được gia cố thêm bằng nhựa cation đa hóa trị sao cho hỗn hợp thể hiện các đặc tính ngăn cản khí vượt trội so với các đặc tính này của nanoxenluloza đơn lẻ.

Trong phương pháp tạo ra nanoxenluloza theo sáng chế, nanoxenluloza chứa nhóm chức anion với lượng lớn hơn 0,1 mmol/g và không lớn hơn 4,0 mmol/g có thể được tạo ra một cách hiệu quả.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

[Fig. 1] là đồ thị thể hiện kết quả phân tích thành phần bởi thiết bị phân tích TOF-SIM của sản phẩm thu được trong ví dụ 1.

Mô tả chi tiết sáng chế

(Nanoxenluloza)

Nanoxenluloza theo sáng chế là nanoxenluloza chứa nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo mỗi nhóm xuất phát từ quá trình xử lý bằng axit sulfuric và nhóm chức anion xuất phát từ quá trình xử lý ưa nước. Đặc điểm thiết yếu của nanoxenluloza là ở chỗ, tổng lượng nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo và nhóm chức anion là lớn hơn 0,1 mmol/g và không lớn hơn 4,0 mmol/g, và tốt hơn nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,3 mmol/g.

Như được nêu ở trên, nanoxenluloza thể hiện các đặc tính ngăn cản khí vì cấu trúc tự tổ chức được tạo ra bởi lực đẩy điện tích giữa các nanoxenluloza tạo thành

hàng rào ngăn cản ở đường thấm của khí thẩm. Trong nanoxenluloza theo sáng chế, nhóm chức anion như nhóm axit sulfuric, nhóm sulfo, hoặc nhóm carboxyl có mặt trên bề mặt của nanoxenluloza với lượng nằm trong khoảng nêu trên, sao cho cấu trúc tự tổ chức có thể được tạo ra một cách hiệu quả bởi điện tích (anion) được sở hữu bởi các nhóm chức anion này, bằng cách đó các đặc tính ngăn cản khí tuyệt vời có thể được thể hiện. Nói cách khác, khi lượng nhóm chức anion nhỏ hơn khoảng nêu trên, cấu trúc tự tổ chức đầy đủ có thể không được tạo ra, và các đặc tính ngăn cản khí mong muốn không thể đạt được. Khi lượng nhóm chức anion lớn hơn khoảng nêu trên, cấu trúc tinh thể của nanoxenluloza không thể được duy trì, và kết quả là, các đặc tính ngăn cản khí có thể bị suy giảm.

Như được mô tả dưới đây, vì tinh thể nano xenluloza được sử dụng làm vật liệu khởi đầu theo sáng chế, nanoxenluloza có độ dài sợi ngắn và tuyệt vời về các đặc tính ngăn cản khí có thể đạt được. Nanoxenluloza có thể biểu hiện các đặc tính ngăn cản khí tuyệt vời ở dạng hiệp lực với cấu trúc tự tổ chức nêu trên.

Tinh thể nano xenluloza là đặc biệt được ưu tiên vì nó là tinh thể nano xenluloza được thủy phân bằng cách xử lý bằng axit sulfuric, và do đó, nó vốn đã chứa nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo mà chúng góp phần hình thành cấu trúc tự tổ chức. Nói cách khác, một số tinh thể nano xenluloza có thể thu được thông qua quá trình thủy phân axit được tiến hành bằng cách cho các sợi xenluloza tiến hành quá trình xử lý bằng axit sulfuric hoặc xử lý bằng axit clohydric. Vì tinh thể nano xenluloza thu được bằng quá trình xử lý bằng axit clohydric không có nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo, nên nó không thể biểu hiện các đặc tính ngăn cản có thể so sánh được với các đặc tính này của tinh thể nano xenluloza thu được bằng quá trình xử lý bằng axit sulfuric và có nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo mà chúng có thể

góp phần vào sự hình thành cấu trúc tự tổ chức.

Nhóm chức anion chứa trong nanoxenluloza theo sáng chế được lựa chọn tùy thuộc vào phương pháp xử lý ưa nước của nanoxenluloza như được mô tả sau. Ví dụ đặc biệt được ưu tiên về nhóm này bao gồm nhóm carboxyl, nhóm axit phosphoric, và nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo. Do đó, cấu trúc tự tổ chức mô tả ở trên được tạo ra một cách hiệu quả, và các đặc tính ngăn cản khí có thể được cải thiện.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ “nhóm axit sulfuric” là khái niệm bao gồm cả nhóm sulfat.

Vì nanoxenluloza theo sáng chế chứa nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo và nhóm chức anion với lượng tổng cộng nằm trong các khoảng nêu trên, nên độ kết tinh tốt hơn là 60% hoặc cao hơn.

Nanoxenluloza theo sáng chế có thể chứa tinh thể nano xenluloza có độ rộng sợi không lớn hơn 50 nm và tỷ lệ co nằm trong khoảng từ 5 đến 50 và/hoặc các sợi nano xenluloza có độ rộng sợi không lớn hơn 50 nm và tỷ lệ co không nhỏ hơn 10, miễn là các điều kiện nêu trên được thỏa mãn.

Cụ thể hơn, tinh thể nano xenluloza, tinh thể này là vật liệu khởi đầu có độ rộng sợi không lớn hơn 50 nm và tỷ lệ co nằm trong khoảng từ 5 đến 50, có thể được chứa ở dạng nguyên như vậy. Theo cách khác, các sợi nano xenluloza có độ rộng sợi không lớn hơn 50 nm và tỷ lệ co không nhỏ hơn 10 có thể được chứa khi cần thiết.

(Phương pháp tạo ra nanoxenluloza)

Nanoxenluloza theo sáng chế có thể được tạo ra bằng cách cho tinh thể nano xenluloza chứa nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo tiến hành quá trình xử lý ưa nước, trong đó tinh thể nano xenluloza thu được bằng cách cho vật liệu xenluloza tiến

hành quá trình xử lý bằng axit sulfuric. Trước và/hoặc sau khi xử lý ưa nước, quá trình xử lý tách sợi và/hoặc xử lý phân tán có thể được tiến hành thực hiện nếu cần thiết.

[Tinh thể nano xenluloza]

Tinh thể nano xenluloza sử dụng làm vật liệu chứa nanoxenluloza theo sáng chế bao gồm các sợi kết tinh xenluloza dạng que. Tinh thể nano xenluloza này thu được bằng cách cho các sợi xenluloza như bột nhão tiến hành quá trình xử lý thủy phân axit sử dụng axit sulfuric hoặc axit clohydric. Theo sáng chế, tinh thể nano xenluloza thu được bằng quá trình xử lý bằng axit sulfuric được sử dụng. Tinh thể nano xenluloza có nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo có khả năng góp phần vào sự hình thành cấu trúc tự tổ chức.

Tinh thể nano xenluloza tốt hơn chứa nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo với lượng từ 0,01 đến 0,1 mmol/g. Tinh thể nano xenluloza mà có thể được sử dụng thích hợp có thể có đường kính sợi trung bình không lớn hơn 50 nm, tốt hơn nằm trong khoảng từ 2 đến 50 nm; độ dài sợi trung bình nằm trong khoảng từ 100 đến 500 nm; tỷ lệ co nằm trong khoảng từ 5 đến 50; và độ kết tinh không nhỏ hơn 60%, tốt hơn không nhỏ hơn 70%.

Nanoxenluloza theo sáng chế thu được bằng cách cho tinh thể nano xenluloza có nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo tiến hành quá trình xử lý ưa nước được mô tả sau. Theo cách khác, các sợi nano xenluloza tạo ra bằng phương pháp oxy hóa thông thường và có độ rộng sợi không lớn hơn 50 nm và tỷ lệ co không nhỏ hơn 10 có thể được chứa trong phạm vi không làm giảm các đặc tính ngăn cản và khả năng xử lý tuyệt vời của nanoxenluloza theo sáng chế. Cụ thể, các sợi nano xenluloza có thể được chứa với lượng ít hơn 50% tinh thể nano xenluloza.

[Xử lý ưa nước]

Theo sáng chế, quá trình xử lý ưa nước của tinh thể nano xenluloza có nhóm sulfo được tiến hành để điều chỉnh lượng nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo, hoặc để đưa nhóm chức anion như nhóm carboxyl hoặc nhóm axit phosphoric vào trong nhóm hydroxyl vị trí 6 của xenluloza, bằng cách đó tạo ra nanoxenluloza chứa nhóm chức anion như nhóm axit sulfuric, nhóm sulfo, nhóm carboxyl, hoặc nhóm axit phosphoric với lượng tổng cộng lớn hơn 0,1 mmol/g và không lớn hơn 4,0 mmol/g, tốt hơn nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,3 mmol/g.

Quá trình xử lý ưa nước được tiến hành sử dụng bất kỳ trong số carbodiimit hòa tan trong nước, axit sulfuric, phức lưu huỳnh trioxit-pyridin, axit phosphoric-ure, chất xúc tác TEMPO, hoặc chất oxy hóa. Quá trình xử lý bằng bất kỳ trong số carbodiimit, axit sulfuric hoặc phức lưu huỳnh trioxit-pyridin dùng để điều chỉnh lượng axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo trong tinh thể nano xenluloza, và nó làm giảm thêm độ dài sợi của nanoxenluloza. Quá trình xử lý sử dụng một loại bất kỳ trong số axit phosphoric-ure, chất xúc tác TEMPO hoặc chất oxy hóa dùng để đưa vào nhóm chức anion của nhóm axit phosphoric hoặc nhóm carboxyl để điều chỉnh tổng lượng nhóm chức anion trong nanoxenluloza nằm trong khoảng nêu trên.

Quá trình xử lý bất kỳ trong số các quá trình xử lý có thể được tiến hành trong quá trình xử lý ưa nước, miễn là tổng lượng nhóm chức anion nằm trong khoảng nêu trên. Theo cách khác, một trong số các quá trình xử lý có thể được tiến hành thực hiện nhiều lần riêng biệt hoặc kết hợp với quá trình xử lý khác bất kỳ.

<Xử lý ưa nước sử dụng carbodiimit>

Trong quá trình xử lý sử dụng carbodiimit, tinh thể nano xenluloza và carbodiimit được khuấy trộn trong dung môi như dimetylformamit, và axit sulfuric được bổ sung vào đó để phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 80°C trong

thời gian từ 5 đến 300 phút, bằng cách đó thu được este sulfuric. Carbodiimit và axit sulfuric tốt hơn được sử dụng với lượng từ 5 đến 30 mmol và từ 5 đến 30 mmol tương ứng trên 1 gam tinh thể nano xenluloza (hàm lượng rắn).

Sau đó, hợp chất kiềm như natri hydroxit được bổ sung vào đó để chuyển đổi nhóm sulfo mà nhóm này đã được đưa vào trong tinh thể nano xenluloza từ dạng H thành dạng Na tốt hơn để cải thiện hiệu suất. Sau đó, thao tác lọc bằng màng thẩm tách hoặc màng tương tự được tiến hành để loại bỏ tạp chất và tương tự, bằng cách đó tạo ra tinh thể nano xenluloza cải biến bằng nhóm sulfo.

Ví dụ về carbodiimit mà nhóm này có thể được sử dụng ở đây là 1-etyl-3-(3-dimetylaminopropyl)carbodiimit, đây là hợp chất hòa tan trong nước có nhóm carbodiimit ($-N=C=N-$) trong các phân tử của nó. Cũng có thể sử dụng dicyclohexylcarbodiimit hoặc tương tự, hợp chất này có thể hòa tan được trong dung môi hữu cơ.

<Xử lý ura nước sử dụng axit sulfuric>

Tinh thể nano xenluloza sử dụng theo sáng chế được tạo ra bằng cách cho các sợi xenluloza tiến hành quá trình xử lý thủy phân sử dụng axit sulfuric. Tinh thể nano xenluloza này được tiến hành thêm quá trình xử lý ura nước sử dụng axit sulfuric. Axit sulfuric tốt hơn được sử dụng với lượng 40 đến 60% khối lượng trên 1 gam tinh thể nano xenluloza (hàm lượng rắn). Kết quả của phản ứng ở nhiệt độ từ 40 đến 60°C trong thời gian từ 5 đến 300 phút và quá trình xử lý lọc sau đó sử dụng màng thẩm tách để loại bỏ tạp chất và tương tự, tinh thể nano xenluloza cải biến bằng nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo được tạo ra.

<Xử lý ura nước sử dụng phức lưu huỳnh trioxit-pyridin>

Trong quá trình xử lý sử dụng phức lưu huỳnh trioxit-pyridin, tinh thể nano xenluloza được cho tương tác với phức lưu huỳnh trioxit-pyridin trong dimetyl sulfoxit trong thời gian từ 5 đến 240 phút ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 60°C nhằm để đưa nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo vào trong nhóm hydroxyl vị trí 6 của đơn vị xenluloza glucoza.

Phức lưu huỳnh trioxit-pyridin tốt hơn được phối chế về khối lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4 g trên 1 gam tinh thể nano xenluloza (hàm lượng rắn).

Sau phản ứng, hợp chất kiềm như natri hydroxit tốt hơn được bổ sung để chuyển đổi nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo mà các nhóm này đã được đưa vào trong tinh thể nano xenluloza từ dạng H thành dạng Na để cải thiện hiệu suất. Sau đó, dimetylformamit hoặc rượu isopropyl được bổ sung. Sau khi rửa bằng cách ly tâm hoặc tương tự, tạp chất và tương tự được loại bỏ bằng quá trình xử lý lọc sử dụng màng thẩm tách hoặc màng tương tự, và sản phẩm cô đặc thu được theo cách này được phân tán trong nước, bằng cách đó tinh thể nano xenluloza cải biên bằng nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo được tạo ra.

<Xử lý ura nước sử dụng axit phosphoric-ure>

Quá trình xử lý ura nước sử dụng axit phosphoric-ure có thể được tiến hành thực hiện theo cách tương tự như trong quá trình xử lý đã biết thông thường để đưa vào nhóm axit phosphoric bằng cách sử dụng axit phosphoric-ure. Cụ thể, tinh thể nano xenluloza được tạo ra để phản ứng với hợp chất chứa nhóm axit phosphoric trong sự có mặt của hợp chất chứa ure trong thời gian từ 5 đến 120 phút ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 135 đến 180°C, bằng cách đó nhóm axit phosphoric được đưa vào trong nhóm hydroxyl của đơn vị xenluloza glucoza.

Ví dụ về nhóm hợp chất chứa nhóm axit phosphoric bao gồm axit phosphoric,

muối lithi của axit phosphoric, muối natri của axit phosphoric, muối kali của axit phosphoric, và muối amoni của axit phosphoric. Trong số đó, natri dihydro phosphat, amoni dihydro phosphat, axit phosphoric hoặc tương tự có thể được sử dụng thích hợp riêng biệt hoặc ở dạng hỗn hợp. Hợp chất chứa nhóm axit phosphoric tốt hơn được bổ sung với lượng từ 10 đến 100 mmol tương ứng với 10 g (hàm lượng rắn) tinh thể nano xenluloza.

Ví dụ về hợp chất chứa ure bao gồm ure, thioure, buret, phenylure, benzyl ure, và dimetyl ure. Trong số đó, ure có thể được sử dụng thích hợp. Hợp chất chứa ure tốt hơn được sử dụng với lượng từ 150 đến 200 mmol tương ứng với 10 g (hàm lượng rắn) tinh thể nano xenluloza.

<Xử lý ura nước sử dụng chất xúc tác TEMPO>

Xử lý ura nước sử dụng chất xúc tác TEMPO (2,2,6,6-tetrametylpiperidin-1-oxyl) có thể được tiến hành thực hiện theo cách tương tự như trong phương pháp bất kỳ trong số các phương pháp oxy hóa đã biết thông thường sử dụng chất xúc tác TEMPO. Cụ thể, trong phản ứng ura nước, tinh thể nano xenluloza có nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo, nhóm hydroxyl ở vị trí 6 của đơn vị xenluloza glucoza được oxy hóa thành nhóm carboxyl thông qua chất xúc tác TEMPO (2,2,6,6-tetrametylpiperidin 1-oxyl) trong các điều kiện của hệ nước, nhiệt độ bình thường, và áp suất bình thường.

Hợp chất 2,2,6,6-tetrametylpiperidin 1-oxyl sử dụng làm chất xúc tác TEMPO có thể được thay thế bằng dẫn xuất của TEMPO, như 4-axetamido-TEMPO, 4-carboxy-TEMPO, hoặc 4-phosphonoxy-TEMPO.

Lượng sử dụng của chất xúc tác TEMPO được thiết đặt nằm trong khoảng từ 0,01 đến 100 mmol, tốt hơn từ 0,01 đến 5 mmol trên 1 gam tinh thể nano xenluloza

(hàm lượng rắn).

Trong quá trình xử lý oxy hóa ưa nước, chất xúc tác TEMPO có thể được sử dụng riêng biệt hoặc cùng với chất oxy hóa hoặc chất đồng oxy hóa như bromua hoặc iodua.

Ví dụ về chất oxy hóa bao gồm các chất oxy hóa đã biết như halogen, axit hypohalous, axit halous, axit perhalogenic hoặc muối của chúng, halogen oxit và peroxit. Natri hypoclorit hoặc natri hypobromit có thể được sử dụng đặc biệt ưu tiên. Lượng chất oxy hóa được thiết đặt trong khoảng từ 0,5 đến 500 mmol, tốt hơn từ 5 đến 50 mmol trên 1 gam tinh thể nano xenluloza (hàm lượng rắn). Sau một thời gian xác định từ khi bổ sung chất oxy hóa, quá trình xử lý oxy hóa bổ sung có thể được tiến hành thực hiện bằng cách kết hợp thêm chất oxy hóa khác.

Để làm chất đồng oxy hóa, bromua kim loại kiềm như natri bromua, hoặc iodua kim loại kiềm như natri iodua có thể được sử dụng thích hợp. Lượng chất đồng oxy hóa được thiết đặt trong khoảng từ 0,1 đến 100 mmol, tốt hơn từ 0,5 đến 5 mmol trên 1 gam tinh thể nano xenluloza (hàm lượng rắn).

Ngoài ra, tốt hơn là, môi trường phản ứng của dung dịch phản ứng là nước hoặc dung môi rượu.

Nhiệt độ phản ứng trong quá trình xử lý ưa nước nằm trong khoảng từ 1 đến 50°C, tốt hơn từ 10 đến 50°C, và nhiệt độ có thể là nhiệt độ trong phòng. Thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ 1 đến 360 phút, và tốt nhất từ 60 đến 240 phút.

Khi phản ứng bắt đầu, các nhóm carboxyl được tạo thành trong xenluloza, và quá trình này có thể làm giảm độ pH của huyền phù đặc. Để phản ứng oxy hóa tiến hành một cách hiệu quả, tốt hơn là duy trì độ pH nằm trong khoảng từ 9 đến 12 sử

dùng chất điều chỉnh độ pH như natri hydroxit.

Sau khi xử lý oxy hóa, chất xúc tác và các chất tương tự được sử dụng trong quá trình xử lý được lấy ra bằng cách rửa bằng nước hoặc tương tự.

[Xử lý tách sợi]

Trong phương pháp tạo ra nanoxenluloza theo sáng chế, cũng có thể tiến hành thực hiện quá trình xử lý tách sợi sau khi xử lý ura nước, mặc dù điều này là không bắt buộc vì sáng chế sử dụng tinh thể nano xenluloza có độ dài sợi ngắn làm vật liệu.

Quá trình xử lý tách sợi có thể được tiến hành thực hiện bằng phương pháp bất kỳ trong số các phương pháp đã biết thông thường, chẳng hạn, sử dụng thiết bị đồng hóa áp lực siêu cao, thiết bị đồng hóa siêu âm, thiết bị nghiền, thiết bị trộn tốc độ cao, thiết bị nghiền hạt, thiết bị nghiền bi, thiết bị nghiền khí nén, thiết bị tách, thiết bị đập hoặc thiết bị ép đùn hai trục.

Quá trình xử lý tách sợi có thể được tiến hành thực hiện theo quy trình xử lý khô hoặc ướt, tùy thuộc vào các điều kiện của nanoxenluloza sau khi xử lý ura nước hoặc sử dụng nanoxenluloza. Vì nanoxenluloza được sử dụng thích hợp làm chất lỏng phân tán, nên tốt hơn là tách sợi bằng thiết bị đồng hóa áp lực siêu cao hoặc thiết bị tương tự sử dụng nước hoặc tương tự làm môi trường phân tán.

[Xử lý phân tán]

Nanoxenluloza theo sáng chế tốt hơn được tiến hành quá trình xử lý phân tán vì nó được sử dụng thích hợp làm chất lỏng phân tán để tạo ra sản phẩm và tương tự như được nêu dưới đây.

Trong quá trình xử lý phân tán, thiết bị phân tán như thiết bị phân tán siêu âm, thiết bị đồng hóa hoặc thiết bị trộn có thể được sử dụng thích hợp. Theo cách khác,

thao tác khuấy bằng thanh khuấy, đá khuấy hoặc tương tự có thể được tiến hành thực hiện sau đó.

Chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza được làm ưa nước là thể khuếch tán nước chứa 1% khối lượng hàm lượng rắn, và nó có độ nhớt từ 10 đến 40000 mPa·s (được đo bằng lưu tốc kế, nhiệt độ: 30°C) và điện thế zeta nằm trong khoảng từ -60 đến -10 mV. Chất lỏng này tuyệt vời về khả năng xử lý và khả năng phủ, vật liệu ngăn cản khí mô tả dưới đây có thể được tạo ra dễ dàng từ đó.

Nanoxenluloza theo sáng chế chứa tinh thể nano xenluloza có độ dài sợi ngắn và đường kính sợi nhỏ, và nó cũng chứa nhóm chức anion với lượng lớn hơn 0,1 mmol/g và không lớn hơn 4,0 mmol/g, tốt hơn nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,3 mmol/g. Khi nanoxenluloza này được chứa với lượng 1,0 g/m² ở dạng hàm lượng rắn, độ thấm oxy ở 23°C độ ẩm tương đối (RH) 0% là nhỏ hơn 0,4 (cc/m²·ngày·atm), cụ thể, các đặc tính ngăn cản khí là tuyệt vời. Ngoài ra, do độ dài sợi ngắn, nên khả năng phân tán, khả năng phủ, khả năng xử lý sấy khô và tương tự là tuyệt vời.

(Sản phẩm)

Sản phẩm theo sáng chế bao gồm hỗn hợp chứa nanoxenluloza và nhựa cation đa hóa trị. Sản phẩm có khả năng thể hiện các đặc tính ngăn cản khí oxy tuyệt vời. Cụ thể, khi nanoxenluloza được chứa với lượng 1,0 g/m² ở dạng hàm lượng rắn, độ thấm oxy ở 23°C độ ẩm tương đối (RH) 0% là nhỏ hơn 0,40 (cc/m²·ngày·atm). Ngoài ra, sản phẩm được cung cấp trên nền có khả năng cải thiện đáng kể độ dính với lớp nền.

Sản phẩm theo sáng chế được tạo ra bằng cách tạo ra lớp chứa nanoxenluloza trên lớp nhựa cation đa hóa trị, sao cho nó có thể được tạo ra ở dạng sản phẩm của hỗn hợp ở trạng thái có khả năng thể hiện các đặc tính ngăn cản khí và độ dính với nền. Nói cách khác, hỗn hợp này thu được bằng cách kết hợp nhựa cation đa hóa trị và

nanoxenluloza trong khi duy trì cấu trúc tự tổ chức của nanoxenluloza, mặc dù có thể khó biểu diễn về mặt định lượng trạng thái hỗn hợp trong sản phẩm theo sáng chế. Trong hỗn hợp của sản phẩm, cả nanoxenluloza và nhựa cation đa hóa trị đều có mặt từ khu vực lân cận của bề mặt của phần ngoài cùng tới khu vực lân cận của nền bao gồm nhựa dẻo nhiệt.

[Nhựa cation đa hóa trị]

Nhựa cation đa hóa trị sử dụng trong sản phẩm theo sáng chế là nhựa chứa nhóm chức cation đa hóa trị hòa tan trong nước hoặc phân tán trong nước. Ví dụ về nhựa cation đa hóa trị bao gồm: các polyme amin hòa tan trong nước như polyetylenimin, polyalylamin, polyamin polyamit-epiclohydrin, và polyamin epiclohydrin; polyacrylamit; poly(muối dialyldimetylamoni); dixyandiamit formalin; poly(met)acrylat; tinh bột cation hóa; gồm cation hóa; chitosan; chitin; và gelatin. Trong số đó, polyme amin hòa tan trong nước, tốt hơn là polyetylenimin có thể được sử dụng thích hợp.

(Phương pháp tạo ra sản phẩm)

Sản phẩm theo sáng chế có thể được tạo ra bằng cách: phủ và sấy khô dung dịch chứa nhựa cation đa hóa trị để tạo ra lớp nhựa cation đa hóa trị; và phủ và sấy khô chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza trên lớp nhựa cation đa hóa trị. Sản phẩm tạo ra theo cách này bao gồm hỗn hợp chứa nhựa cation đa hóa trị và nanoxenluloza mà chúng được trộn kết hợp với nhau theo cách độc đáo.

Theo cách khác, dung dịch chứa nhựa cation đa hóa trị có thể được phủ lên nền của nhựa dẻo nhiệt sao cho màng đa lớp bao gồm sản phẩm của nanoxenluloza và nhựa cation đa hóa trị có thể được tạo ra trên nền. Theo phương pháp khác, dung dịch chứa nhựa cation đa hóa trị và chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza được phủ và sấy

khô theo thứ tự này để tạo ra màng đúc, màng này có thể được sử dụng làm màng ngăn cản khí.

[Phủ và sấy khô dung dịch chứa nhựa cation đa hóa trị]

Dung dịch chứa nhựa cation đa hóa trị tốt hơn chứa nhựa với lượng từ 0,01 đến 30% theo khối lượng, tốt hơn từ 0,1 đến 10% theo khối lượng, tính theo hàm lượng rắn. Khi lượng nhựa cation đa hóa trị nhỏ hơn khoảng này, không giống trường hợp trong đó nhựa cation đa hóa trị nằm trong khoảng này, các đặc tính ngăn cản khí và độ bền chống bóc tách mặt phân giới không thể được cải thiện. Ngay cả khi lượng nhựa cation đa hóa trị là lớn hơn khoảng này, các đặc tính ngăn cản khí và độ bền chống bóc tách mặt phân giới không thể được cải thiện thêm, và điều này có thể làm giảm không chỉ hiệu suất kinh tế mà còn cả khả năng phủ và khả năng tạo màng.

Ví dụ về dung môi được sử dụng trong dung dịch chứa nhựa cation đa hóa trị bao gồm: nước; các rượu như metanol, etanol, và isopropanol; keton như 2-butanon và axeton; các dung môi thơm như toluen; và dung môi hỗn hợp của nước và thành phần bất kỳ trong số các thành phần này.

Lượng phủ của dung dịch chứa nhựa cation đa hóa trị được xác định theo nồng độ của dung dịch chứa nhựa cation đa hóa trị tính theo lượng nanoxenluloza (hàm lượng rắn) trong lớp được tạo ra từ chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza được nêu dưới đây. Tức là, khi 1,0 g/m² nanoxenluloza (hàm lượng rắn) được chứa như đã mô tả ở trên, dung dịch tốt hơn được phủ sao cho từ 0,01 đến 2,0 g/m² nhựa cation đa hóa trị được chứa trong đó. Khi lượng nhựa cation đa hóa trị là nhỏ hơn khoảng này, có thể không thể cải thiện được độ bền chống bóc tách mặt phân giới đối với vật liệu nền kỵ nước như nhựa polyeste không giống như trường hợp trong đó lượng nằm trong khoảng này. Khi lượng nhựa cation đa hóa trị vượt quá khoảng này, các đặc tính ngăn

cản khí của sản phẩm có thể không được cải thiện không giống như trường hợp trong đó lượng nằm trong khoảng này.

Ví dụ về các phương pháp phủ bao gồm phủ phun, nhúng, hoặc phủ bằng thước kéo phủ, máy phủ cuộn, máy phủ lõm (gravure coater) hoặc các máy tương tự, mặc dù sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này. Màng được phủ tốt hơn là được làm khô trong các điều kiện ở nhiệt độ từ 5 đến 200°C và trong 0,1 giây đến 24 giờ. Quá trình xử lý làm khô có thể được tiến hành bằng cách làm khô bằng lò, gia nhiệt bằng hồng ngoại, gia nhiệt tần số cao hoặc tương tự. Theo cách khác, quy trình làm khô tự nhiên có thể được sử dụng.

[Phủ và làm khô chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza]

Chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza tốt hơn là chứa nanoxenluloza với lượng từ 0,01 đến 10% khối lượng, đặc biệt là từ 0,5 đến 5,0% khối lượng, tính theo thành phần rắn. Khi hàm lượng nhỏ hơn khoảng này, các đặc tính ngăn cản khí giảm sút so với trường hợp trong đó hàm lượng nằm trong khoảng này. Khi hàm lượng vượt quá khoảng này, khả năng phủ và khả năng tạo màng có thể trở nên giảm sút so với trường hợp trong đó hàm lượng ở trong khoảng này.

Đối với chất lỏng phân tán, nước có thể được sử dụng một mình. Theo cách khác, chất lỏng phân tán có thể là dung môi hỗn hợp của nước và rượu như metanol, etanol, hoặc isopropanol, keton như 2-butanon và axeton, hoặc dung môi thơm như toluen.

Các chất phụ gia đã biết bất kỳ có thể được trộn trong dung dịch chứa nhựa cation đa hóa trị hoặc chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza khi cần thiết, và ví dụ về các chất phụ gia bao gồm chất độn, chất tạo màu, chất hấp thụ tia cực tím, chất chống tĩnh điện, chất chống thấm nước, đất sét khoáng, chất liên kết ngang, muối kim loại,

các hạt mịn, keo silic oxit, keo nhôm oxit, và titan oxit.

Tốt hơn nếu chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza được phủ sao cho hàm lượng nanoxenluloza (thành phần rắn) sẽ từ 0,1 đến 3,0 g/m².

Phương pháp phủ và sấy khô chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza có thể được tiến hành thực hiện theo cách tương tự như phương pháp phủ và sấy khô dung dịch chứa nhựa cation đa hóa trị. Tốt hơn là sấy khô trong điều kiện nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5 đến 200°C trong thời gian 0,1 giây đến 24 giờ.

(Màng nhiều lớp)

Màng nhiều lớp bao gồm sản phẩm theo sáng chế được tạo ra bằng cách bố trí lớp ngăn chặn chứa sản phẩm theo sáng chế trên lớp nhựa dẻo nhiệt. Vì nhựa cation đa hóa trị dùng để cải thiện độ bền chống bóc tách mặt phân giới giữa lớp ngăn cản và lớp nhựa kỵ nước, độ bền chống bóc tách mặt phân giới của lớp ngăn cản và lớp nhựa dẻo nhiệt là 2,3 (N/15mm) hoặc lớn hơn, bằng cách đó sự tách lớp giữa lớp ngăn cản và nền có thể được ngăn chặn một cách hiệu quả.

Như được mô tả ở trên, màng nhiều lớp có thể được tạo ra bằng cách: phủ và sấy khô dung dịch chứa nhựa cation đa hóa trị trên lớp (nền) nhựa dẻo nhiệt để tạo ra lớp chứa nhựa cation đa hóa trị; và phủ và sấy khô chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza trên lớp chứa nhựa cation đa hóa trị, sao cho lớp ngăn cản bao gồm sản phẩm của hỗn hợp nhựa cation đa hóa trị và nanoxenluloza được tạo ra trên lớp (nền) nhựa dẻo nhiệt.

Nhựa dẻo nhiệt có thể được sử dụng cho nền. Nền này được cho ép đùn, phun, thổi, thổi kéo hoặc ép để được tạo thành màng hoặc tấm, hoặc sản phẩm được tạo hình thành dạng chai, cốc hoặc khay.

Mặc dù độ dày của nền có thể thay đổi tùy thuộc vào hình dạng, việc sử dụng hoặc tương tự của màng nhiều lớp và độ dày này không thể được xác định theo cách tuyệt đối, độ dày này tốt hơn nằm trong khoảng từ 5 đến 50 μm đối với màng.

Ví dụ về nhựa dẻo nhiệt bao gồm: các copolyme trên cơ sở olefin như polyetylen tỷ trọng thấp, trung bình hoặc cao, polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng, polypropylen, copolyme etylen-propylen, copolyme etylen-buten, ionome, copolyme etylen-vinyl axetat, và copolyme etylen-ruợu vinylic; các polyeste thơm như polyetylen terephtalat, polybutylen terephtalat, polyetylen terephtalat/isophtalat, và polyetylen naphtalat; các polyeste béo như axit polylactic, polycaprolacton, và polybutylen suxinat; các polyamit như nylon 6, nylon 6,6, nylon 6,10, và metaxylylen adipamit; các copolyme trên cơ sở styren như polystyren, copolyme khối styren-butadien, copolyme styren-acrylonitril, và copolyme styren-butadien-acrylonitril (nhựa ABS); các copolyme trên cơ sở vinyl clorua như polyvinyl clorua, và copolyme vinyl clorua-vinyl axetat; các copolyme acrylic như polymetyl metacrylat, và copolyme metyl metacrylat-etyl acrylat; polycarbonat; các nhựa trên cơ sở xenluloza; và xenluloza tái chế như axetyl xenluloza, xenluloza axetyl propionat, xenluloza axetat butyrat, và xellophan. Trong số đó, polyetylen terephtalat có thể được sử dụng thích hợp.

Nhựa dẻo nhiệt có thể được trộn với một hoặc nhiều loại chất phụ gia như chất màu, chất chống oxy hóa, chất chống tĩnh điện, chất hấp thụ tia cực tím hoặc chất làm trơn, nếu muốn.

Theo sáng chế, một hoặc nhiều lớp bổ sung khác với nền và lớp sản phẩm có thể được tạo ra nếu cần thiết.

Vì các đặc tính ngăn cản khí của lớp chứa nanoxenluloza bị suy giảm trong

điều kiện độ ẩm cao, nên tốt hơn là tạo ra thêm lớp nhựa chống ẩm đã biết thông thường như nhựa olefin hoặc nhựa polyeste.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ của sáng chế sẽ được mô tả dưới đây. Cần lưu ý rằng, các ví dụ này chỉ là một phần của sáng chế, và sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ này. Các phương pháp xác định đối với từng mục riêng biệt được mô tả dưới đây.

<Hàm lượng nhóm chức anion>

Chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza được cân, nước trao đổi ion được bổ sung vào đó để điều chế 100 ml chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza từ 0,05 đến 0,3% khối lượng. Ngoài ra, nhựa trao đổi cation (0,1 g) được bổ sung vào đó và khuấy. Sau đó, tiến hành lọc để tách nhựa trao đổi cation ra khỏi chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza. 0,05 M dung dịch natri hydroxit được bổ sung từng giọt vào chất lỏng phân tán được trao đổi cation sử dụng thiết bị chuẩn độ điện thế tự động (sản xuất bởi Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.) để xác định sự thay đổi về độ dẫn điện được thể hiện bởi chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza. Lượng natri hydroxit chuẩn độ được dùng để trung hòa nhóm chức anion được xác định từ đường cong độ dẫn điện thu được, hàm lượng nhóm chức anion (mmol/g) được tính toán từ đó sử dụng công thức sau.

Hàm lượng nhóm chức anion (mmol/g) = lượng natri hydroxit chuẩn độ (ml) được dùng để trung hòa các nhóm chức anion $\times$ nồng độ của natri hydroxit (mmol/ml) $\div$ khối lượng rắn của nanoxenluloza (g)

Độ thấm oxy

Độ thấm oxy của sản phẩm (cc/m² ngày·atm) được xác định ở 23°C độ ẩm

trương đối (RH) 0% sử dụng thiết bị phân tích độ thấm oxy (OX-TRAN2/22, MOCON).

<TOF-SIMS>

Sản phẩm của hỗn hợp chứa nhựa cation đa hóa trị và nanoxenluloza được cắt thành các hình vuông $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ và được cố định lên giàn treo mẫu, với bề mặt phủ của nó hướng lên trên. Trong thiết bị phân tích TOF-SIMS (TRIFT V sản xuất bởi ULVAC-PHI Inc.), sản phẩm được phân tích từ bề mặt của lớp phủ tới bên trong nền trong khi được khắc ăn mòn. Sản phẩm được chiếu xạ bằng các ion sơ cấp (Bi_3^{2+}), sử dụng chùm ion khí Ar (Ar_n^+) làm các ion khắc ăn mòn. Điện thế gia tốc ion sơ cấp là 30 KV, sự phân cực đo là các ion âm, và súng phun trung hòa để hiệu chỉnh điện tích được sử dụng. Kết quả được thể hiện trên Fig. 1.

<Ví dụ 1>

<Điều chế chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza>

Tinh thể nano xenluloza được điều chế bằng cách phân hủy bột giấy bằng axit sulfuric 64% trọng lượng, và 1 g (hàm lượng rắn) tinh thể nano xenluloza được phân tán trong 5 ml N,N-dimetylformamit để điều chế chất lỏng phân tán tinh thể nano xenluloza. 10 mmol hợp chất 1-etyl-3-(3-dietylaminopropyl)carbodiimit hydroclorua (sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) được hòa tan trong 5 ml khác của N,N-dimetylformamit để tạo ra dung dịch, và dung dịch được bổ sung vào chất lỏng phân tán tinh thể nano xenluloza để được phân tán trong 5 phút. 10 mmol axit sulfuric được phân tán trong 5 ml khác của N,N-dimetylformamit để điều chế chất lỏng phân tán, và chất lỏng được đưa từ từ vào trong chất lỏng phân tán tinh thể nano xenluloza, và tinh thể nano xenluloza được tiến hành quá trình xử lý ưa nước trong khi được khuấy ở 0°C trong 60 phút, bằng cách đó tạo ra chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza.

Sau khi bổ sung nước trao đổi ion và dung dịch natri hydroxit, chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza được đưa vào bên trong màng thẩm tách (sản xuất bởi Spectrum Laboratories P.L.C., trọng lượng phân tử phân đoạn từ 3500 đến 5000D) và được giữ yên trong nước trao đổi ion để loại bỏ tạp chất và tương tự, bằng cách đó tạo ra chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza. Nước trao đổi ion được bổ sung vào chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza tinh khiết và chất lỏng được tiến hành quá trình xử lý phân tán bằng thiết bị trộn, bằng cách đó chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza chứa 1% khối lượng nanoxenluloza (hàm lượng rắn) thu được. Hàm lượng nhóm chức anion của nanoxenluloza là 0,7 mmol/g.

<Tạo ra sản phẩm của hỗn hợp chứa nhựa cation đa hóa trị và nanoxenluloza>

Sản phẩm của hỗn hợp chứa nhựa cation đa hóa trị và nanoxenluloza được điều chế bằng quy trình sau. Nền được xử lý điện hoa của màng PET kéo giãn theo hai trục (Lumirror P60, 12 μm , sản xuất bởi Toray Industries, Inc.) được sử dụng cho mục đích này. Trên nền này, polyetylenimin (PEI) (EPOMIN P-1000, sản xuất bởi Nippon Shokubai Co., Ltd.) được phủ bằng thiết bị phủ thanh sao cho hàm lượng rắn sẽ là 0,6 g/m². Nó được sấy khô để rắn hóa ở nhiệt độ 50°C trong 10 phút bằng thiết bị sấy khô không khí nóng (MSO-TP, sản xuất bởi ADVANTEC CO., LTD.). Sử dụng thiết bị phủ thanh, chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza 1% khối lượng tạo ra bằng phương pháp nêu trên được phủ lên đó, và được sấy khô bằng không khí ở nhiệt độ trong phòng qua đêm. Lượng phủ của nanoxenluloza là 1,0 g/m² ở dạng hàm lượng rắn. Độ thấm oxy của sản phẩm là 0,26 cc/m²·ngày·atm.

<Ví dụ 2>

Tinh thể nano xenluloza được điều chế bằng cách phân hủy bột giấy bằng axit sulfuric 64% trọng lượng, và 1 g (hàm lượng rắn) tinh thể nano xenluloza được phân

tán trong 20 ml dimetyl sulfoxit để điều chế chất lỏng phân tán tinh thể nano xenluloza. 1 g phức lưu huỳnh trioxit-pyridin (sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) được phân tán trong 20 ml dimetyl sulfoxit khác và dung dịch này được bổ sung vào chất lỏng phân tán tinh thể nano xenluloza, và tinh thể nano xenluloza được tiến hành quá trình xử lý ưa nước trong khi khuấy ở nhiệt độ 25°C trong 60 phút để điều chế chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza. Sau đó, dung dịch natri hydroxit và 2-propanol được bổ sung, và việc rửa được tiến hành sử dụng thiết bị siêu ly tâm (50000 vòng/phút, 10 phút). Sau đó, nước trao đổi ion và dung dịch natri hydroxit được bổ sung thêm vào đó, và chất lỏng được đưa vào bên trong màng thẩm tách (sản xuất bởi Spectrum Laboratories P.L.C., trọng lượng phân tử phân đoạn: 3500 đến 5000D) và được giữ yên trong nước trao đổi ion để loại bỏ tạp chất và tương tự, bằng cách đó tạo ra chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza. Nước trao đổi ion được bổ sung vào chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza tinh khiết để thực hiện quá trình xử lý phân tán, bằng cách đó chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza chứa nanoxenluloza có hàm lượng rắn 1% khối lượng thu được. Hàm lượng nhóm chức anion của nanoxenluloza là 0,5 mmol/g. Quy trình tương tự như trong ví dụ 1 được tiến hành ngoại trừ rằng, chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza 1% khối lượng được tạo ra bằng phương pháp nêu trên được sử dụng để thu được sản phẩm bao gồm hỗn hợp chứa nhựa cation đa hóa trị và nanoxenluloza. Độ thấm oxy của sản phẩm là 0,35 cc/m²·ngày·atm.

<Ví dụ 3>

Tinh thể nano xenluloza được điều chế bằng cách phân hủy bột giấy bằng axit sulfuric 64% khối lượng, và 1 g (hàm lượng rắn) tinh thể nano xenluloza được phân tán trong 10 ml nước trao đổi ion. Axit sulfuric được bổ sung thêm để điều chế chất

lông phân tán tinh thể nano xenluloza chứa axit sulfuric 50% khối lượng. Tinh thể nano xenluloza được tiến hành quá trình xử lý ưa nước trong khi khuấy ở 40°C trong 240 phút để điều chế chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza. Nước trao đổi ion và dung dịch natri hydroxit được bổ sung thêm, và chất lỏng được đưa vào bên trong màng thẩm tách (sản xuất bởi Spectrum Laboratories P.L.C., trọng lượng phân tử phân đoạn: từ 3500 đến 5000D) và được giữ yên trong nước trao đổi ion để loại bỏ tạp chất và tương tự, bằng cách đó tạo ra chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza. Nước trao đổi ion được bổ sung vào chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza tinh khiết và tiến hành quá trình xử lý phân tán, bằng cách đó thu được chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza chứa nanoxenluloza có hàm lượng rắn là 1% khối lượng. Hàm lượng nhóm chức anion của nanoxenluloza là 0,4 mmol/g. Quy trình tương tự như trong ví dụ 1 được tiến hành ngoại trừ rằng, chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza 1% khối lượng được tạo ra bằng phương pháp nêu trên được sử dụng để thu được sản phẩm bao gồm hỗn hợp chứa nhựa cation đa hóa trị và nanoxenluloza. Độ thấm oxy của sản phẩm là 0,40 cc/m²·ngày·atm.

<Ví dụ 4>

Dung dịch axit phosphoric được điều chế bằng cách hòa tan 10 g ure, 6 g dinatri dihydro phosphat dihydrat và 4 g dinatri hydro phosphat trong 10 g nước trao đổi ion. 10 g (hàm lượng rắn) tinh thể nano xenluloza được điều chế bằng cách phân hủy bột giấy bằng axit sulfuric 64% khối lượng được bổ sung vào dung dịch axit phosphoric này, và tiến hành quá trình xử lý phân tán. Chất lỏng phân tán tinh thể nano xenluloza thu được theo cách như vậy được gia nhiệt ở 165°C trong 30 phút sử dụng thiết bị sấy khô an toàn đa năng (sản xuất bởi Futaba Science Co., Ltd.) trong khi làm bay hơi chất lỏng phân tán tinh thể nano xenluloza, và tinh thể nano xenluloza được

tiến hành quá trình xử lý ưa nước. Sau đó, 100 ml nước trao đổi ion được bổ sung và tiến hành quá trình xử lý phân tán, và sau đó, việc rửa được tiến hành sử dụng thiết bị siêu ly tâm (50000 vòng/phút, 10 phút). Ngoài ra, nước trao đổi ion và dung dịch natri hydroxit được bổ sung để điều chỉnh độ pH tới 12, và việc rửa được tiến hành sử dụng thiết bị siêu ly tâm (50000 vòng/phút, 10 phút) trong khi bổ sung nước trao đổi ion cho tới khi độ pH đạt tới 8. Sau đó, dung dịch được đưa vào bên trong màng thẩm tách (sản xuất bởi Spectrum Laboratories P.L.C., trọng lượng phân tử phân đoạn: từ 3500 đến 5000D) và được giữ yên trong nước trao đổi ion để loại bỏ tạp chất và tương tự, bằng cách đó tạo ra chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza. Nước trao đổi ion được bổ sung vào chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza tinh khiết và tiến hành quá trình xử lý phân tán, bằng cách đó thu được chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza có hàm lượng rắn của nanoxenluloza là 1% khối lượng. Hàm lượng nhóm chức anion của nanoxenluloza là 0,3 mmol/g. Quy trình tương tự như trong ví dụ 1 được tiến hành ngoại trừ rằng, chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza 1% khối lượng được tạo ra bằng phương pháp nêu trên được sử dụng để thu được sản phẩm bao gồm hỗn hợp chứa nhựa cation đa hóa trị và nanoxenluloza. Độ thấm oxy của sản phẩm là 0,20 cc/m²·ngày·atm.

<Ví dụ 5>

Dung dịch nước phân tán của 10 g tinh thể nano xenluloza (hàm lượng rắn) được điều chế bằng cách phân hủy bột giấy bằng axit sulfuric 64% khối lượng. 0,8 mmol chất xúc tác TEMPO (sản xuất bởi Sigma Aldrich Co., LLC) và 12,1 mmol natri bromua được bổ sung vào chất lỏng phân tán này, nước trao đổi ion được bổ sung thêm vào đó để làm đầy bình thót cổ thể tích 1L, và chất lỏng được khuấy để được phân tán đều. Sau đó, 5 mmol natri hypoclorit được bổ sung để khởi phát phản ứng

oxy hóa. Trong quá trình phản ứng, độ pH trong hệ thống được duy trì nằm trong khoảng từ 10,0 đến 10,5 bằng 0,5 N dung dịch nước natri hydroxit, và tiến hành quá trình xử lý ura nước trong khi khuấy ở 30°C trong 4 giờ. Tinh thể nano xenluloza làm ura nước theo cách như vậy được rửa sử dụng thiết bị siêu ly tâm (50000 vòng/phút, 10 phút) trong khi bổ sung nước trao đổi ion cho tới khi độ pH đạt tới 8. Sau đó, nó được đưa vào bên trong màng thẩm tách (sản xuất bởi Spectrum Laboratories P.L.C., trọng lượng phân tử phân đoạn: từ 3500 đến 5000D) và được giữ yên trong nước trao đổi ion để loại bỏ tạp chất và tương tự, bằng cách đó tạo ra chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza. Nước trao đổi ion được bổ sung vào chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza tinh khiết và tiến hành quá trình xử lý chất lỏng phân tán, bằng cách đó thu được chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza có hàm lượng rắn của nanoxenluloza là 1% khối lượng. Hàm lượng nhóm chức anion của nanoxenluloza là 0,9 mmol/g. Quy trình tương tự như trong ví dụ 1 được tiến hành ngoại trừ rằng, chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza 1% khối lượng được tạo ra bằng phương pháp nêu trên được sử dụng để thu được sản phẩm bao gồm hỗn hợp chứa nhựa cation đa hóa trị và nanoxenluloza. Độ thấm oxy của sản phẩm là 0,30 cc/m²·ngày·atm.

<Ví dụ 6>

Dung dịch nước phân tán chứa 10 g tinh thể nano xenluloza (hàm lượng rắn) được điều chế bằng cách phân hủy bột giấy bằng axit sulfuric 64% khối lượng. 0,8 mmol chất xúc tác TEMPO (sản xuất bởi Sigma Aldrich Co., LLC) và 12,1 mmol natri bromua được bổ sung vào chất lỏng phân tán này, nước trao đổi ion được bổ sung thêm vào đó để làm đầy bình thốt cổ thể tích 1L, và được khuấy để được phân tán đồng đều. Sau đó, 15 mmol natri hypoclorit được bổ sung để khởi phát phản ứng oxy hóa. Quy trình sau được tiến hành theo cách tương tự như trong ví dụ 5, sao cho thu

được chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza chứa nanoxenluloza có hàm lượng rắn là 1% khối lượng. Hàm lượng nhóm chức anion của nanoxenluloza là 1,3 mmol/g. Quy trình tương tự như trong ví dụ 1 được tiến hành ngoại trừ rằng, chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza 1% khối lượng được tạo ra bằng phương pháp nêu trên được sử dụng để thu được sản phẩm bao gồm hỗn hợp chứa nhựa cation đa hóa trị và nanoxenluloza. Độ thấm oxy của sản phẩm là 0,11 cc/m²·ngày·atm.

<Ví dụ 7>

Dung dịch axit phosphoric được điều chế bằng cách hòa tan 24 g ure và 9 g amoni dihydro phosphat trong 27 g nước trao đổi ion. 20 g (hàm lượng rắn) tinh thể nano xenluloza được điều chế bằng cách phân hủy bột giấy bằng axit sulfuric 64% khối lượng được bổ sung vào dung dịch axit phosphoric này, và tiến hành quá trình xử lý phân tán. Chất lỏng phân tán tinh thể nano xenluloza được gia nhiệt ở 165°C trong 30 phút sử dụng thiết bị sấy khô đa năng (sản xuất bởi Futaba Science Co., Ltd.) trong khi làm bay hơi chất lỏng phân tán tinh thể nano xenluloza, và tinh thể nano xenluloza được tiến hành quá trình xử lý ưa nước. Sau đó, 100 ml nước trao đổi ion được bổ sung và tiến hành quá trình xử lý phân tán, và sau đó, việc rửa được tiến hành sử dụng thiết bị siêu ly tâm (50000 vòng/phút, 10 phút). Ngoài ra, nước trao đổi ion và dung dịch natri hydroxit được bổ sung để điều chỉnh độ pH tới 12, và việc rửa được tiến hành sử dụng thiết bị siêu ly tâm (50000 vòng/phút, 10 phút) trong khi bổ sung nước trao đổi ion cho tới khi độ pH đạt tới 8. Sau đó, nó được đưa vào bên trong màng thẩm tách (sản xuất bởi Spectrum Laboratories P.L.C., trọng lượng phân tử phân đoạn: từ 3500 đến 5000D) và được giữ yên trong nước trao đổi ion để loại bỏ tạp chất và tương tự, bằng cách đó tạo ra chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza. Nước trao đổi ion được bổ sung vào chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza tinh khiết và tiến hành quá trình

xử lý phân tán, bằng cách đó thu được chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza có hàm lượng rắn của nanoxenluloza là 1% khối lượng. Hàm lượng nhóm chức anion của nanoxenluloza là 0,8 mmol/g. Quy trình tương tự như trong ví dụ 1 được tiến hành ngoại trừ rằng, chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza 1% khối lượng được tạo ra bằng phương pháp nêu trên được sử dụng để thu được sản phẩm bao gồm hỗn hợp chứa nhựa cation đa hóa trị và nanoxenluloza. Độ thấm oxy của sản phẩm là 0,07 cc/m²·ngày·atm.

<Ví dụ đối chứng 1>

Tinh thể nano xenluloza được điều chế bằng cách phân hủy bột giấy bằng axit sulfuric 64% khối lượng, và 1 g (hàm lượng rắn) tinh thể nano xenluloza này được bổ sung vào nước trao đổi ion để tiến hành quá trình xử lý phân tán, bằng cách đó thu được chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza chứa nanoxenluloza có hàm lượng rắn là 1% khối lượng. Hàm lượng nhóm chức anion của nanoxenluloza là 0,1 mmol/g. Quy trình tương tự như trong ví dụ 1 được tiến hành ngoại trừ rằng, chất lỏng phân tán chứa nanoxenluloza 1% khối lượng được tạo ra bằng phương pháp nêu trên được sử dụng để thu được sản phẩm bao gồm hỗn hợp chứa nhựa cation đa hóa trị và nanoxenluloza. Độ thấm oxy của sản phẩm là 0,43 cc/m²·ngày·atm.

[Bảng 1]

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ so sánh 1
	Vật liệu	CNC*1)	CNC*1)	CNC*1)	CNC*1)	CNC*1)	CNC*1)	CNC*1)
Nano-xenluloza	Xử lý ưa nước	WSC*2)+ axit sulfuric	Axit sulfuric	Axit phosphoric	Oxy hóa chất tác TEMPO	Oxy hóa chất tác TEMPO	Axit phosphoric	—
	Nhóm chức anion	*6)	*6)	*7)	*8)	*8)	*7)	*9)
	Hàm lượng nhóm chức anion (mmol/g)	0,7	0,5	0,4	0,3	0,9	0,8	0,1
Sản	Nền	PET kéo	PET kéo	PET kéo	PET kéo	PET kéo	PET kéo	PET kéo

phẩm	căng theo hai chiều	căng theo hai chiều	căng theo hai chiều	căng theo hai chiều	căng theo hai chiều	căng theo hai chiều	căng theo hai chiều
	Nano-xenluloza + PEI *4)	Nano-xenluloza + PEI *4)	Nano-xenluloza + PEI *4)	Nano-xenluloza + PEI *4)	Nano-xenluloza + PEI *4)	Nano-xenluloza + PEI *4)	Nano-xenluloza + PEI *4)
Hỗn hợp							
Độ thấm oxy*5)							
(cc/m ² . ngày . atm)	0,26	0,35	0,40	0,20	0,30	0,11	0,07
							0,43

- *1) Tinh thể nano xenluloza (xuất phát từ sự phân hủy axit sulfuric)
- *2) 1-etyl-3-(3-diethylaminopropyl)carbodiimide hydrochlorua
- *3) Phức lưu huỳnh trioxit-pyridin
- *4) Polyetylenimin (lượng phủ: 0,6 g/m²)
- *5) Độ thấm oxy của sản phẩm có lượng phủ nanoxenluloza 1 g/m² (được đo ở 23°C độ ẩm tương đối 0%)
- *6) Nhóm sulfo và/hoặc nhóm axit sulfuric (xuất phát từ sự phân hủy axit sulfuric + xử lý ưa nước)
- *7) Nhóm sulfo và/hoặc nhóm axit sulfuric (xuất phát từ sự phân hủy axit sulfuric) + nhóm axit phosphoric (xuất phát từ quá trình xử lý ưa nước)
- *8) Nhóm sulfo và/hoặc nhóm axit sulfuric (xuất phát từ sự phân hủy axit sulfuric) + nhóm carboxyl (xuất phát từ quá trình xử lý ưa nước)
- *9) Nhóm sulfo và/hoặc nhóm axit sulfuric (xuất phát từ sự phân hủy axit sulfuric)

Khả năng áp dụng công nghiệp

Vì nanoxenluloza theo sáng chế có các đặc tính ngăn cản khí và khả năng xử lý tuyệt vời, nên nó được sử dụng làm tác nhân phủ có khả năng truyền các đặc tính ngăn cản khí. Ngoài ra, vì sản phẩm theo sáng chế bao gồm hỗn hợp của nanoxenluloza và nhựa cation đa hóa trị, nên nó có thể thể hiện các đặc tính ngăn cản khí vượt trội so với các đặc tính này được thể hiện bởi nanoxenluloza riêng biệt. Do đó, sản phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng thích hợp làm màng ngăn cản khí. Ngoài ra, vì độ bền chống bóc tách mặt phân giới đối với nền kỵ nước được tạo ra từ nhựa dẻo nhiệt hoặc tương tự cũng được cải thiện, nên sản phẩm có thể được sử dụng thích hợp làm màng nhiều lớp ngăn cản khí.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Nanoxenluloza chứa nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo và nhóm chức anion ít nhất là một nhóm được chọn từ nhóm gồm nhóm axit phosphoric và nhóm carboxyl, trong đó nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo và nhóm chức anion được chứa với tổng lượng lớn hơn 0,1 mmol/g và không lớn hơn 4,0 mmol/g, nanoxenluloza này là tinh thể nano xenluloza có độ rộng sợi không lớn hơn 50 nm và tỷ lệ co nằm trong khoảng từ 5 đến 50.
2. Sản phẩm bao gồm hỗn hợp chứa nanoxenluloza theo điểm 1 và nhựa cation đa hóa trị.
3. Sản phẩm theo điểm 2, trong đó nhựa cation đa hóa trị là polyetylenimin.
4. Phương pháp tạo ra nanoxenluloza theo điểm 1, phương pháp này bao gồm bước:
cho tinh thể nano xenluloza mà chứa nhóm axit sulfuric và/hoặc nhóm sulfo tiến hành quá trình xử lý ưa nước khác với xử lý bằng axit sulfuric, tinh thể nano xenluloza này có thể thu được bằng cách cho nguyên liệu xenluloza tiến hành quá trình xử lý bằng axit sulfuric.
5. Phương pháp tạo ra nanoxenluloza theo điểm 4, trong đó quá trình xử lý ưa nước là quá trình xử lý bằng cách sử dụng một chất bất kỳ trong số carbodiimit, phức lưu huỳnh trioxit-pyridin, axit phosphoric-ure, chất xúc tác TEMPO, hoặc chất oxy hóa.

1/1

