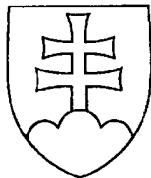


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

282 586

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C08B 3/20

C08B 3/06

- (21) Číslo prihlášky: **412-98**
(22) Dátum podania prihlášky: **27. 9. 1996**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **8. 10. 2002**
Vestník ÚPV SR č.: **10/2002**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **95/11688**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **29. 9. 1995**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **FR**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **11. 1. 1999**
Vestník ÚPV SR č.: **01/1999**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **9. 9. 2002**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/FR96/01508**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO97/12917**

(73) Majiteľ: **Rhodia Chimie, Courbevoie Cédex, FR;**

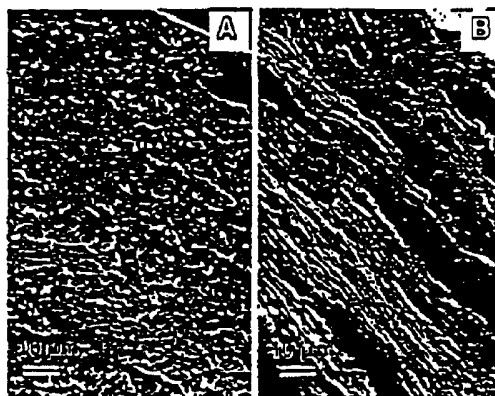
(72) Pôvodca: **Cavaille Jean-Yves, Claix, FR;**
Chanzy Henri, La Tronche, FR;
Fleury Etienne, Irigny, FR;
Sassi Jean-François, Le Fontanil, FR;

(74) Zástupca: **Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Povrchovo upravené celulóзовé mikrofibrily, spôsob ich prípravy a ich použitie ako plniva v kompozitných materiáloch**

(57) Anotácia:

Povrchovo upravené celulóзовé mikrofibrily s pomerom L/D väčším ako 20, výhodnejšie však väčším ako 100 a stredným priemerom 1 - 50 nm, kde L je dĺžka mikrofibrily a D je jej stredný priemer. Najmenej 25 % z počtu hydroxylových skupín na povrchu mikrofibril je esterifikovaných najmenej jednou organickou zlúčeninou obsahujúcou najmenej jednu skupinu schopnú reagovať s hydroxylovými skupinami celulózy. V dôsledku toho, keď táto organická zlúčenina je zlúčenina obsahujúca acetylové skupiny, ako je napríklad kyselina octová, uvedené mikrofibrily sa používajú ako stužujúce činidlo v materiáli obsahujúcom acetylcelulózu ako polymérnu maticu. Takto plnený kompozitný materiál je možné tvarovať na fólie, výlisky, vlákna alebo priadzu.



Oblasť techniky

Vynález sa týka celulóзовých mikrofibríl, ktoré nachádzajú použitie najmä ako stužujúce plnivo alebo štruktúrna zložka v kompozitných materiáloch.

Ešte špecifickejšie sa vynález týka povrchovo upravených celulóзовých mikrofibríl, spôsobu ich prípravy a ich použitia ako stužujúceho plniva alebo štruktúrnej zložky v kompozitných materiáloch.

Doterajší stav techniky

Je známe, že sa vlákna ako sklenené, plastové alebo uhlíkové vlákna používajú ako stužovadlá alebo štruktúrne zložky v kompozitných materiáloch. Navrhlo sa používať ako stužujúce plnivo tiež celulóзовé vlákna rôzneho pôvodu. Napríklad Európsky patent č. 0,200,409 opisuje použitie celulóзовých vlákien bakteriálneho pôvodu ako stužujúceho plniva v teplom tvrditeľných materiáloch. Medzinárodná patentová prihláška WO 93/10 172 opisuje použitie celulóзовých mikrofibríl prírodného pôvodu ako stužujúceho plniva pre teplom tvrditeľné živice. Za zmienku stojí článok P. Gatenholma a ďalších, ktorý vyšiel v J. Appl. Pol. Sc., zv. 45, (1992), str. 1667 - 1667 podtitulkom „Biodegradable Natural Composites - (Biologicky odbúrateľné prírodné kompozity)“, opisujúci použitie prírodných a preto odbúrateľných - vlákien, ako sú napríklad celulóзовé vlákna vo funkcii stužujúceho plniva pre kompozitné materiály na báze biologicky odbúrateľných polymérov, ako je napríklad polyhydroxybutyrát alebo polyhydroxyvalerát.

Jedným z problémov, s ktorými sa stretávame pri použití takýchto plnív, je však neľahké zaistiť dobrú disperziu plniva v kompozitnom materiáli. Jav aglomerácie (zhlučovanie) plniva je možné pozorovať zvlášť v prípade celulóзовých vlákien používaných ako plnivo v matriciach z termoplastických živíc. Nedostatočná disperzia plniva v matrici kompozitného materiálu závažne ovplyvňuje jeho mechanické vlastnosti. V záujme zlepšenia disperzie vlákien sa navrhlo chemicky upraviť alebo hydrolyzovať celulóзовé vlákna. Na získanie materiálu so zlepšenými vlastnosťami vďaka stužujúcemu plnivu je však potrebné pridať veľké množstvo vlákien. Pri použití mikrofibríl je však možné zlepšiť vlastnosti materiálu použitím malého množstva plniva, pokiaľ sú mikrofibrily v materiáli vhodne dispergované. Takáto disperzia sa však často ťažko dosiahne.

Podstata vynálezu

Na prekonanie nevýhod vynález navrhuje povrchovo upravené celulóзовé mikrofibrily a spôsob prípravy týchto mikrofibríl. Výrobky podľa vynálezu si zachovávajú vnútorné vlastnosti celulózy, pretože majú stále usporiadanie celulóзовých reťazcov bez povrchovej úpravy. Majú však povrch obsahujúci chemické štruktúry, ktorých povaha sa volí podľa vystužovanej matrice, aby boli celulóзовé mikrofibrily chemicky kompatibilné s matricou, v ktorej sú dispergované.

Na tento účel vynález navrhuje povrchovo upravené celulóзовé mikrofibrily s pomerom L/D väčším ako 20, výhodne väčším ako 100 a so stredným priemerom medzi 1 nm a 50 nm (L je dĺžka mikrofibrily a D je ich stredný priemer). Tieto mikrofibrily sú charakterizované tým, že najmenej 25 % z počtu hydroxylov prítomných na ich povrchu je esterifikovaných najmenej jednou organickou zlúčeninou obsahujúcou aspoň jednu funkciu, ktorá môže rea-

govať s hydroxylovými skupinami celulózy. O tejto organickej zlúčenine sa v ďalšom texte hovorí ako o esterifikujúcej organickej zlúčenine. Je výhodné, keď percento esterifikácie dosiahne aspoň 50 %.

Zostávajúca organická štruktúra esterifikujúcej organickej zlúčeniny, ktorá je viazaná na povrch mikrofibríl, zaisťuje kompatibilitu celulóзовých mikrofibríl s médiom, v ktorom sú dispergované.

Z tohto dôvodu v jednom výhodnom uskutočnení vynálezu, v ktorom zvyšok molekuly esterifikujúcej organickej zlúčeniny predstavuje acetylový radikál, sú povrchovo upravené mikrofibrily kompatibilné zvlášť s acetylcelulózou a je možné ich výhodne použiť ako stužujúce spojivo pre kompozitné materiály na báze acetylcelulózy, ako je opísané ďalej.

Celulóзовé mikrofibrily môžu mať ľubovoľný pôvod, napríklad môžu pochádzať z rastlín, baktérií, živočíchov, húb alebo améb, pričom sa dáva prednosť rastlinnému, bakteriálnemu alebo živočíšnemu pôvodu.

Ako príklad živočíšneho zdroja celulózy je možné uviesť prísušníkov čelade pláštencov.

Rastlinnými zdrojmi celulózy môže byť drevo, bavlna, ľan, ramia, určité riasy, juta, odpad z agropotravinárskeho komplexu a podobne.

Z uvedených zdrojov celulózy sa mikrofibrily získavajú známymi spôsobmi. Takto je možné napríklad získavať celulóзовé mikrofibrily z drevnej hmoty jej spracovaním koncentrovaným roztokom hydroxidu sodného na odstránenie lignínu a potom oddelením mikrofibríl homogenizáciou vo vodnom prostredí. Mikrofibrily obvykle pozostávajú z 20 až 1000 celulóзовých reťazcov usporiadaných paralelne.

Na mikrofibrily sa ďalej pôsobí esterifikačným médiom spôsobom, ktorý umožňuje riadiť stupeň esterifikácie mikrofibríl.

V jednom uskutočnení vynálezu sú takto mikrofibrily dispergované v kvapalnom médiu. Táto kvapalina nemá celulózu rozpúšťať ani ovplyvňovať štruktúru celulózy mikrofibríl.

Ako vhodné kvapaliny je možné uviesť alifatické alebo aromatické karboxylové kyseliny, halogénované alebo nehalogénované uhľovodíky, polárne aprotické rozpúšťadlá a etyléter. Bezvodá „ľadová“ kyselina octová sa považuje za výhodné médium.

Po dispergácii mikrofibríl sa k médiu pridá esterifikujúca organická zlúčenina alebo esterifikačné činidlo, výhodne spolu s esterifikačným katalyzátorom a/alebo esterifikačným aktivátorom.

Ako esterifikačné činidlá môžeme uviesť napríklad karboxylové kyseliny a ich anhydridy alebo halogenidy karboxylových kyselín obsahujúce nasýtený alebo nenasýtený uhľovodíkový radikál, ktorý môže obsahovať heteroatómy.

Je výhodné, keď uhľovodíkový radikál obsahuje 1 až 20 uhlíkových atómov a vyberie sa napríklad zo skupiny obsahujúcej metylové, etylové, butylové, propylové a vinylové radikály a alifatické reťazce.

Medzi vhodnými esterifikačnými činidlami je možné okrem iného uviesť organické zlúčeniny zvolené zo skupiny obsahujúcej anhydridy alebo halogenidy octovej, propionovej, butyrovej, akrylovej alebo metakrylovej kyseliny a zodpovedajúce kyseliny.

Ako príklad je možné ako vhodné esterifikačné činidlá uviesť acetanhydrid, butyranhydrid, acetylchlorid, butanoylchlorid a kyselinu octovú.

Medzi esterifikačnými katalyzátormi vhodnými na účely vynálezu sú kyslé katalyzátory ako anorganické a or-

ganické kyseliny, napríklad kyselina sírová, chloristá, trifluóroctová a trichlóroctová, alebo zásadité katalyzátory, napríklad terciárne amíny, ako je pyridín.

Medzi aktivačnými činidlami na esterifikáciu celulózy je možné uviesť napríklad anhydrid trifluóroctovej kyseliny alebo anhydrid trichlóroctovej kyseliny.

Esterifikačná reakcia sa uskutočňuje počas stanoveného času a jej cieľom je dosiahnuť esterifikáciu hydroxylových skupín prítomných na povrchu mikrofibril. Ukončenie esterifikačnej reakcie sa dosiahne napríklad pridaním zlúčeniny, výhodne vody, ktorá deaktivuje esterifikačné činidlo, alebo ochladením a/alebo zriedením média.

Potom sa čiastočne esterifikované mikrofibrily z média oddelia vhodnými prostriedkami, najmä kryosušením (lyofilizáciou), odstredením, filtráciou alebo vyzrážaním. Je výhodné ich premyť a usušiť.

Mikrofibrily podľa tohto vynálezu majú na svojom povrchu uhlíkovodíkové skupiny, ktoré im umožňujú dispergovať sa v materiáloch, ktoré je možné tvarovať na rôzne výrobky, ako sú napríklad tvárnené dielce, fólie, vlákna, priadze, tyče alebo membrány.

Prídavok povrchovo upravených celulóзовých mikrofibril má za následok zlepšenie mechanických vlastností materiálov. Použitie vo funkcii stužujúceho spojiva je tiež predmetom tohto vynálezu.

Mikrofibrily podľa vynálezu je tiež možné použiť ako štruktúrne plnivo v materiáloch, ako sú napríklad nátery alebo laky.

Materiály stužené alebo štruktúrované (plnené) mikrofibrilami podľa vynálezu, taktiež označované ako kompozitné materiály, sú tiež predmetom vynálezu.

Ako materiály, ktoré je možné vystužiť mikrofibrilami v súlade s vynálezom, je možné napríklad uviesť estery celulózy ako acetylcelulózu, biologicky odbúrateľné polyméry ako polyhydroxybutyráty, polyhydroxyvaleráty a ži-vice používané ako nátery, lepidlá a atramenty.

Úprava povrchu mikrofibril podľa vynálezu umožňuje dosiahnuť dobrú kompatibilitu medzi stužujúcim plnivom a matricou. Kompatibilita umožňuje, ako v prípade acetylcelulózy stuženej mikrofibrilami povrchovo upravenými acetátovými skupinami, získať priesvitný alebo dokonca priehľadný kompozitný materiál. Navyše umožňuje dosiahnuť veľmi dobrú disperziu mikrofibril v matrici.

Mikrofibrily podľa vynálezu môžu byť v kompozitných materiáloch obsiahnuté vo veľmi rozdielnych koncentráciách, od niekoľkých málo hmotnostných percent až napríklad do 200 % z hmotnosti matrice.

Disperzia mikrofibril podľa vynálezu v matrici kompozitného materiálu sa môže pripraviť známymi spôsobmi spájania plnív s matricou.

Jeden z výhodných spôsobov spočíva v dispergovaní mikrofibril v roztoku materiálu tvoriaceho matricu kompozitného materiálu, vo vytváraní roztoku, odparení rozpúšťadla a v získaní tvarovaného výrobku. Mikrofibrily môžeme taktiež pridať k roztoku materiálu tvoriaceho matricu ako disperziu v kvapaline, ktorá je vo výhodnom prípade totožná s rozpúšťadlom matrice.

Iný výhodný spôsob spočíva v uvedení mikrofibril do tohto materiálu v tavenine.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Obrázok 1 predstavuje zobrazenie trhliny v acetylcelulózevej fólii získanej z kolódia v zmesi kyseliny octovej a vody pomocou riadkujúceho (skanujúceho) elektrónového mikroskopu: časť A zodpovedá fólii bez plniva a časť B fólii

vystuženej 7 % hmotn. neacetylovaných mikrokryštálov tunicínu a

obrázok 2 predstavuje zobrazenie trhliny v acetylcelulózevej fólii získanej z kolódia v zmesi kyseliny octovej a vody pomocou riadkujúceho (skanujúceho) elektrónového mikroskopu: časť A zodpovedá fólii bez plniva, časť B fólii vystuženej 7 % hmotn. acetylovaných mikrokryštálov tunicínu v súlade s vynálezom.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Ďalšie podrobnosti a prednosti vynálezu objasnia uvedené príklady, ktoré majú význam iba ako ilustrácia a vo-
didlo.

Príklad 1

Celulóзовé mikrofibrily sa opísaným spôsobom získavajú z plášťov prislúšnikov morského živočíšneho druhu z čeľade plášťencov: *Halocynthia roretzi*, *Microcosmus falcatus* a *Halocynthia aurantium*.

Plášte sa najskôr zhruba očistia, nasekajú sa na malé kúsky a bielia sa opakovaným pôsobením hydroxidu sodného a roztoku chloritanu sodného. Potom sa vybielené častice plášťov dezintegrujú pomocou mixéra v destilovanej vode.

Suspenzia získaných častíc sa zriedi destilovanou vodou na koncentráciu asi 1 % hmotn. Celulóзовé mikrofibrily sú hydrolyzou kyselinou sírovou (koncentrácia 65 % hmotn.) pri 80 °C počas 30 minút ďalej dezintegrovane na ešte viac individuálne izolované mikrofibrily kratšej dĺžky. Dezintegrované a individualizované mikrofibrily sú často nazývané mikrokryštály. Tento termín sa tu bude ďalej používať.

Mikrokryštály sa izolujú filtráciou a premytím vodou. Filtračný koláč sa znova disperguje v destilovanej vode pri mechanickom miešaní a potom ultrazvukom. Takto sa získava vodná disperzia celulóзовých mikrokryštálov.

Celulóзовé mikrokryštály takto získané ako vodná disperzia sa v ďalšom čiastočne esterifikujú anhydridom kyseliny octovej s cieľom získať povrchovo upravené mikrokryštály zodpovedajúce vynálezom.

Opísaný je spôsob esterifikácie (acetylácie): Celulóзовé mikrokryštály získané v podobe vodnej disperzie sa znova suspendujú v 100 % kyseline octovej. S týmto cieľom sa v prvom stupni voda nahradí kyselinou octovou destiláciou s použitím rotačnej odparky (pri teplote vodného kúpeľa < 40 °C). Keď obsah kyseliny octovej v médiu dosiahne určitú úroveň, dochádza k destabilizácii a k vyvločkovaniu disperzie. Mikrokryštály je možné potom izolovať odstredením. Následnými operáciami odstredenia a zriedenia 100 % kyselinou octovou sa dosiahne obsah vody 0,2 % hmotn. (podľa testov s odkalovými roztokmi uskutočnených Karl-Fischerovým coulometrom kalibrovaným v metrohmoch, model 684 s kvetou bez diafragmy). Získa sa tým vyvločkováná disperzia celulóзовých mikrokryštálov v kyseline octovej, ktorá je rozpúšťadlom tejto reakcie.

50 g tejto disperzie s obsahom celulózy 0,23 % hmotn. sa zriedi 100 g 100 % kyseliny octovej a pri miešaní (700 otáčok/min.) sa zohreje na 60 °C. Potom sa pridá 380 µl roztoku kyseliny sírovej v kyseline octovej s koncentráciou 4,6 % hmotn. s anhydridom kyseliny octovej v množstve potrebnom na likvidáciu posledných stôp vody. Po 5 minútach sa pridá zmes pozostávajúca z 5 ml 98 % anhydridu kyseliny octovej a 5 ml 100 % kyseliny octovej. Po 5 minútach acetylácie je možné pozorovať redispersgáciu

mikrokryštálov celulózy do reakčného média. Vločky prítomné na začiatku reakcie zmiznú. V polarizovanom svetle je možné vidieť oblasti dvojlohu, kde sa mikrokryštály spávajú ako kvapalné kryštály. Reakčné médium sa potom ochladí v kúpeli ľadovej vody. Pridá sa 25 ml vodného roztoku kyseliny octovej v koncentrácii 80 % hmotn. na odstránenie zvyšného anhydridu kyseliny octovej, a tým sa ukončí acetylácia mikrokryštálov.

Acetylované mikrokryštály sú oddelené z reakčného média krysoušením (lyofilizáciou). Potom sa prečistia dialýzou vody. Po dialýze sa lyofilne usušia.

Mikrokryštály majú nasledujúce charakteristiky:

$L/D = 100$,

$D = 10 \text{ nm}$.

Stupeň acetylácie povrchových hydroxylov je 100 %.

Stupeň acetylácie sa určuje IČ spektrofotometriou.

Pomocou týchto acetylovaných mikrokryštálov sa získala stužená acetylcelulóza fólia týmto spôsobom:

200 mg sublimácie (lyofilizáciou) sušených acetylovaných mikrokryštálov sa disperguje v 100 g acetónu s čistotou 99,5 % pri intenzívnom miešaní, po ktorom nasleduje ultrazvuková vibrácia.

Kolódium acetylcelulózy v acetóne sa pripraví rozpustením 10 g acetylcelulózy od firmy Rhône-Poulenc Tubize Plastics v 90 g 99,5 % acetónu.

Stužené fólie acetylcelulózy sa pripravujú zmiešaním stanoveného množstva disperzie celulóзовých mikrokryštálov v acetóne v 10 g kolódia acetylcelulózy, potom sa zmesou naplnia sklenené tobolky s priemerom 10 cm. Rozpúšťadlo sa odparí pri laboratórnej teplote a potom sušením na vzduchu pri 45 °C. Získajú sa fólie s hrúbkou 100 μm s premenlivým obsahom acetylovaných mikrokryštálov v hmotnostných koncentráciách závislých od množstva pridanej disperzie v acetóne.

Na porovnanie sa pripravujú acetylcelulózové fólie vystužené neacetylovanými mikrokryštálmi nasledujúcim spôsobom.

Disperzie mikrokryštálov získaných spracovaním plášťov pláštencov sa pred acetyláciou zahustia odparením vody. Potom sa pridá 100 % kyselina octová. Získa sa disperzia obsahujúca 0,2 % hmotn. mikrokryštálov v 50 % kyseline octovej.

Disperzia sa pridá v stanovenom množstve ku kolódiu acetylcelulózy v 100 % kyseline octovej (koncentrácia 5 % hmotn.). Fólie sa získajú opísanými spôsobmi. Po odparení kyseliny octovej sušením pri 45 °C majú hrúbku asi 100 μm .

Vlastnosti fólií sa určujú nasledujúcimi spôsobmi.

Mechanické vlastnosti

Z vystužených fólií sa pomocou priebojníkov a hydraulického lisu vytvárajú skúšobné telieska tvaru osmičky s pracovnou dĺžkou 19 mm, šírkou 4 mm a hrúbkou 0,1 mm. Skúšobné telieska sa na 4 dni pri 25 °C umiestnia do desikatára obsahujúceho vodný roztok dusičnanu horečnatého $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$. Pri tejto teplote je nad týmto nasýteným soľným roztokom vlhkosť 53 %. Mechanické vlastnosti sa testujú na zariadení Instron 4301 na skúšky ťahom, vybavenom bunkou na 100 N. Používajú sa pneumatiké svorky s ryhovanými čeľuťami, ktoré bránia klzaniu vzorky pri teste. Meranie sa uskutočňuje v klimatizovanej miestnosti (teplota sa udržiava termostatom na 25 °C a vlhkosť sa upraví na 50 %). Rýchlosť deformácie sa nastaví na $8,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a počiatočná vzdialenosť medzi čeľuťami je 25 mm. Pre každý testovaný materiál sa skúša 6 skúšobných vzoriek.

Skúška ťahom umožňuje stanoviť mechanické správanie sa materiálu pri veľkých deformáciách. Na materiál sa zvyšovaním záťaže pri konštantnej rýchlosti deformácie vyvíja ťažná sila až do pretrhnutia. Pri skúške sa na vzorku pôsobí silou F a zaznamenáva sa pomerné predĺženie Δl .

Napätie sa vypočítava podľa vzorca:

$$\sigma = F/S,$$

v ktorom S znamená plochu prierezu testovanej vzorky.

Ak predpokladáme, že materiál sa deformuje pri konštantnom objeme a s homogénnou deformáciou, plocha prierezu skúšanej vzorky je daná výrazom:

$$S = S_0 \times l_0/l,$$

v ktorom S_0 a l_0 sú počiatočné hodnoty plochy prierezu a dĺžka vzorky.

Navyše je deformácia definovaná výrazom

$$\epsilon = \ln(l/l_0) = \Delta l/l_0.$$

Modul pružnosti E (Youngov modul) je určený sklonom počiatočného úseku krivky napätie/deformácia.

Distribúcia plniva

Distribúcia mikrokryštálov v kompozitnom materiáli sa skúma pomocou inklúzií malých kúskov stužených fólií v melamínovej živici predávanej pod názvom Nanoplast FB101. Vzniknuté bloky sa rozrežú diamantovým nožom na plátky zvierajúce uhol 35° s reznou plochou kolmou na rovinu fólie. Získané plátky s hrúbkou 50 až 90 nm sa prenesú na medené mriežky potiahnuté uhlíkovým filmom. Tieto plátky sa skúmajú prežiarovaním (transmisným) elektrónovým mikroskopom.

Textúra kompozitného materiálu sa taktiež vyhodnotí na základe pozorovania lomu fólie (ku ktorému dôjde v kvapalnom dusíku) v riadkovacom elektrónovom mikroskope.

Fólie stužené acetylovanými mikrokryštálmi sú priehľadnejšie ako fólie stužené neacetylovanými mikrokryštálmi.

Okrem toho z pozorovaní lomov, ktoré vznikli v kvapalnom dusíku, zobrazených na obrázkoch 1 a 2 pre fólie jednak s acetylovanými mikrokryštálmi a jednak s neacetylovanými mikrokryštálmi vyplýva, že fólie s neacetylovanými mikrokryštálmi sú organizované vo vodorovných vrstvách.

Fólie stužené acetylovanými mikrokryštálmi sú naopak homogénne a majú dobrú disperziu plniva v matrici.

Mechanické vlastnosti rôznych fólií sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke I:

Tabuľka I

Plni- vo %	Fólie s acetylovanými mikrokryštálmi			Fólie s neacetylovanými mikrokryštálmi		
	E (GPa)	σ (MPa)	Ťažnosť pri pretrhnutí %	E (GPa)	σ (MPa)	Ťažnosť pri pretrhnutí %
0	2,8	72,5	12	2,8	73	12
1	3	73	11	3,1	73	5
2	3,7	83	10	3,15	73	6
5	4,05	100	9	3,25	93	5
7	4,2	106	9	3,5	97	4

E = modul pružnosti

σ = napätie pri pretrhnutí

Príklad 2

Celulózové mikrokryštály sa pripravujú z bavlnených linters uvedeným spôsobom:

20 g bavlnených linters sa dezintegruje v 1 l destilovanej vody pri 30 až 40 °C počas 10 minút vo Waringovej „komerčnej miešačke“. Rozomletý materiál sa usuší na sintri s porozitou 2 (priemer pórov 40 µm až 90 µm). Pridá sa 280 ml 65 % (hmotn.) kyseliny sírovej predchladenej v kúpeli s ľadovou vodou na teplotu asi 5 °C, aby nedošlo k nadmernému žltnutiu média. Zmes sa umiestni v 500 ml banke s guľatým dnom vybavenej účinným miešadlom a prenesie sa do olejového kúpeľa s teplotou 75 °C. Tu sa zohrieva pri miešaní 30 minút a v priebehu tohto času teplota v banke dosiahne 70 °C. Po zriedení 250 ml destilovanej vody sa mikrokryštály premývajú destilovanou vodou s opakovaným odstredením. Po 3 alebo 4 cykloch kalová voda zostáva zakalená. Potom sa obsah rúrky odstredivky 2 dni dialyzuje. Následné dvadsaťminútové použitie ultrazvuku (Branson Sonifier, model B 12) umožňuje získať stabilnú vodnú disperziu bavlnených celulózových mikrokryštálov. Výťažok operácie je asi 60 %.

Pri acetylácii takto získaných mikrokryštálov z bavlny je potrebné ich najskôr dispergovať v ľadovej kyseline octovej. Táto disperzia alebo suspenzia sa získa náhradou vody octovou kyselinou destiláciou s použitím rotačnej odparky. Pridávanie kyseliny octovej sa zastaví, keď disperzia destabilizuje alebo flokuluje. Potom sú mikrokryštály izolované odstredením. Ich reziduálny obsah vody sa zníži následnými operáciami odstredenia (zriedenie 100 % kyselinou octovou) na obsah vody 0,2 % hmotn. Získa sa vyvčokovaná disperzia mikrokryštálov v čistej kyseline octovej.

Mikrokryštály celulózy z bavlny sa acetylujú nasledujúcim spôsobom:

50 g disperzie mikrokryštálov v ľadovej kyseline octovej (obsah celulózy: 1,4 % hmotn.) sa pri miešaní zohreje na 45 °C. Potom sa pridá zmes 0,11 g kyseliny sírovej s koncentráciou 96 %, množstvo acetanhydridu potrebné na neutralizovanie stopových množstiev vody a 4,5 g 100 % kyseliny octovej. Po 5 minútach sa pridá zmes pozostávajúca z 1,86 g 98 % anhydridu kyseliny octovej a 3,60 g 100 % kyseliny octovej. Po acetylácii počas 7 minút sa reakčné médium ochladí v kúpeli ľadovej vody. Pridá sa 15 ml vodného roztoku kyseliny octovej s koncentráciou 80 % hmotn. na hydratáciu reziduálneho acetanhydridu a tým ukončenia acetylácie mikrokryštálov.

Acetylované mikrokryštály sa oddelia od reakčného média kryosušením (vymrazením), dialyzujú sa do vody a nakoniec sa usušia kryosušením.

Mikrokryštály majú nasledujúce charakteristiky:

$L/D = 20$ až 100 ,

$D = 2$ až 5 nm.

Stupeň acetylácie hydroxidov na povrchu je asi 50 %.

Fólie acetylcelulózy sa pripravujú spôsobom opísaným v príklade 1, zmiešaním disperzie acetylovaných mikrokryštálov z bavlny v acetóne s kolódiom z acetylcelulózy v acetóne.

Je možné pozorovať vzrast Youngovho modulu, ktorý stúpa od 2,8 GPa pri nevystužených acetylcelulóзовých fóliách po 3,8 GPa pri fóliách obsahujúcich 20 % hmotn. acetylovaných mikrokryštálov z bavlny a 4,4 GPa v prípade 25 % plniva.

Na druhej strane však klesá napätie pri pretrhnutí. Tento jav sa vysvetľuje nízkym pomerom L/D mikrokryštálov z bavlny.

Príklad 3

Príklad 2 sa opakuje s použitím mikrofibril z parenchymatickej celulózy ako zdroja celulózy. Mikrofibrily sa získajú mechanickou homogenizáciou bunkových stien parenchýmu po odstránení hemicelulózy a pektínu.

Mikrofibrily parenchymatickej celulózy sa acetylujú pri laboratórnej teplote. 70 g disperzie mikrofibril v kyseline octovej s obsahom celulózy 0,4 % hmotn. sa pridajú k zmesi 11,2 g 100 % kyseliny octovej a 11,2 g 99 % anhydridu kyseliny trifluóroctovej. Zmes sa pri miešaní zohreje na 50 °C. Po variabilnom čase sa reakcia ukončí podľa požadovaného stupňa acetylácie. Ako príklad je možné uviesť, že ak sa má dosiahnuť 35 % acetylácia mikrofibril, je potrebné ukončiť acetyláciu po 4 dňoch. V zvolenom okamihu sa reakcia ukončí pridaním nadbytku vodnej (80 %) kyseliny octovej.

Izolované acetylované parenchymatické mikrofibrily sa oddelia vymrazením (kryosušením) a pod vakuom sa sušia pri 80 °C.

Získané mikrofibrily majú tieto charakteristiky:

$L/D = 3000$ až 5000 ,

$D = 2$ až 3 nm.

Stupeň acetylácie povrchu: asi 57 %.

Fólie acetylcelulózy stužené acetylovanými parenchymatickými mikrofibrilami sa pripravujú spôsobom opísaným v príklade 2.

Mechanické vlastnosti fólie sú zhnuté v tabuľke II.

Tabuľka II

Plnivo %	Fólie s acetylovanými mikrofibrilami			Fólie s neacetylovanými mikrofibrilami		
	E (GPa)	σ (MPa)	Ťažnosť pri pretrhnutí %	E (GPa)	σ (MPa)	Ťažnosť pri pretrhnutí %
0	2,8	79	12	2,8	79	12
2	3,4	86	11	4,5	91	4
5	3,5	87	11	-	-	-
7	3,8	90	10	-	-	-
10	4,3	95	9	-	-	-

E = modul pružnosti

δ = napätie pri pretrhnutí

Príklad 4

Disperzia celulózových mikrokryštálov

Celulózové mikrokryštály získané po bielení a ďalšom rozvláknení pomocou kyseliny sírovej je možné dispergovať vo vode. Podobne je možné dispergovať vo vode aj parenchymatické mikrofibrily, pretože na svojom povrchu nesú nabitie pektínové rezidua. Tieto disperzie sú stále, pretože tieto mikrokryštály alebo mikrofibrily sa môžu správať ako kvapalné kryštály. Mikrokryštály však nie sú rozpustné v organických rozpúšťadlách, ako je acetón alebo kyselina octová.

Mikrokryštály povrchovo upravené podľa tohto vynálezu však v acetóne alebo v kyseline octovej je možné dispergovať. V prípade acetylovaných mikrokryštálov je možné túto disperzibilitu vysvetliť acetylovými skupinami na ich povrchu, ktoré robia mikrokryštály kompatibilnými s organickým médiom. Acetylované mikrokryštály dispergované v acetóne sa správajú ako kvapalné kryštály.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Povrchovo upravené celulóзовé mikrofibrily s pomerom L/D väčším ako 20 a stredným priemerom (D) medzi 1 nm a 50 nm, pričom L predstavuje dĺžku mikrofibril a D ich stredný priemer, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že je esterifikovaných najmenej 25 % hydroxylových skupín na povrchu mikrofibril najmenej jedenkrát organickou zlúčeninou obsahujúcou najmenej jednu funkciu, ktorá môže reagovať s uvedenou hydroxylovou skupinou.

2. Mikrofibrily podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že je esterifikovaných najmenej 50 % hydroxylových skupín na povrchu mikrofibril.

3. Mikrofibrily podľa nároku 1 a 2, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že organická zlúčenina obsahujúca najmenej jednu funkciu reagujúcu s hydroxylovými funkciami celulózy sa zvolí z anhydridov alebo halogenidov karboxylových kyselín obsahujúcich nasýtený alebo nenasýtený uhlíkovodíkový radikál, ktorý môže obsahovať heteroatómy, a zodpovedajúcich karboxylových kyselín.

4. Mikrofibrily podľa nároku 3, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že uhlíkovodíkový radikál obsahuje 1 až 20 atómov.

5. Mikrofibrily podľa nároku 4, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že uhlíkovodíkový radikál sa zvolí zo skupiny obsahujúcej metylové, etylové, propylové, butylové a vinylové radikály a alifatické reťazce.

6. Mikrofibrily podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že sa uvedené organické zlúčeniny zvolia zo skupiny obsahujúcej acetanhydrid, butyranhydrid, acetylchlorid, butanoylchlorid a kyselinu octovú.

7. Mikrofibrily podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že pozostávajú z 20 až 1000 celulóзовých reťazcov usporiadaných rovnobežne.

8. Spôsob prípravy povrchovo upravených celulóзовých mikrofibril podľa jedného z nárokov 1 až 7 používa-
júci celulóзовé mikrofibrily získané rozvláknením materiálu obsahujúceho celulóзовé vlákna, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že spočíva v
- dispergovaní celulóзовých mikrofibril v kvapalnom médiu, ktoré nedeštruuje celulóзовú mikrofibrilu,
- pridaní k disperzii činidla na esterifikáciu hydroxylových skupín mikrofibril a voliteľne aj esterifikačného katalyzátora a aktivátora,
- ukončení esterifikačnej reakcie po dosiahnutí požadovaného stupňa esterifikácie,
- izolácii čiastočne esterifikovaných mikrofibril z disperzie.

9. Spôsob podľa nároku 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že esterifikačné činidlo je organická zlúčenina zvolená zo skupiny obsahujúcej anhydridy alebo halogenidy kyseliny octovej, propiónovej, butyrovej, akrylovej alebo metakrylovej a zodpovedajúce kyseliny.

10. Spôsob podľa nároku 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor na esterifikačnú reakciu sa zvolí zo skupiny obsahujúcej kyslé a zásadité katalyzátory.

11. Spôsob podľa nároku 10, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor na esterifikačnú reakciu sa zvolí zo skupiny obsahujúcej anorganické alebo organické kyseliny a terciárne amíny.

12. Spôsob podľa nároku 10, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor na esterifikačnú reakciu sa zvolí zo skupiny obsahujúcej kyselinu sírovú, chloristú, trifluóroctovú, trichlóroctovú a pyridín.

13. Spôsob podľa nároku 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že aktivátor esterifikačnej reakcie sa zvolí zo sku-

piny obsahujúcej trifluóracetanhydrid a trichlóracetanhydrid.

14. Spôsob podľa nároku 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že kvapalné médium sa zvolí zo skupiny obsahujúcej alifatické alebo aromatické karboxylové kyseliny, halogénované alebo nehalogénované uhlíkovodíky, polárne aprotické rozpúšťadlá a etyléter.

15. Spôsob podľa nároku 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že povrchovo upravené mikrofibrily sa izolujú z disperzie odstredením, kryosušením, t. j. lyofilizáciou, filtráciou alebo zrážaním.

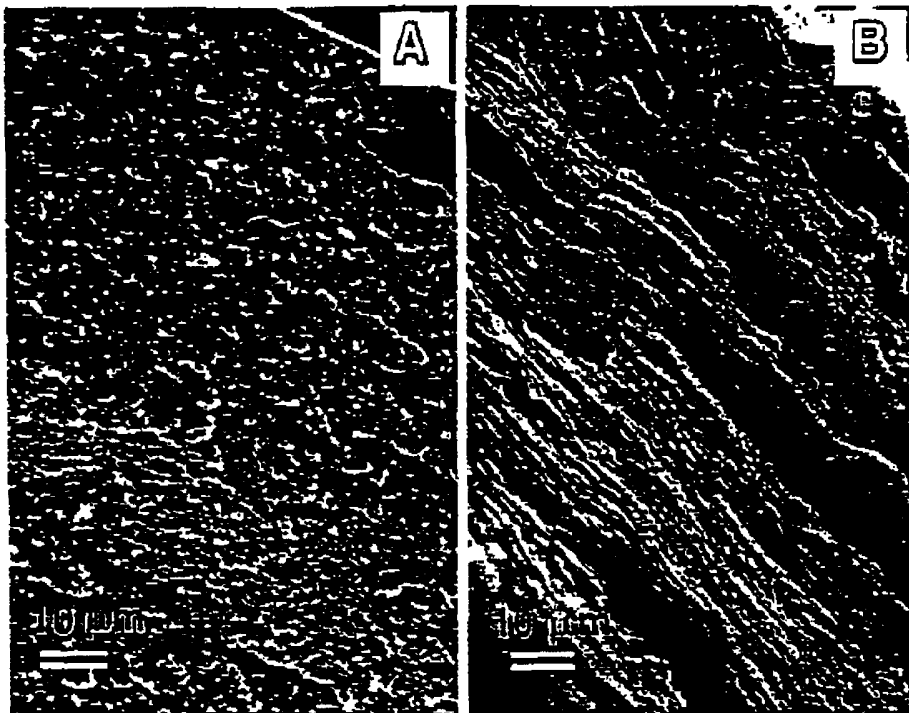
16. Použitie celulóзовých mikrofibril podľa jedného z nárokov 1 až 7, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že slúži ako stužujúce plniva alebo štruktúrne zložky kompozitných materiálov.

17. Kompozitný materiál pozostávajúci z matrice a najmenej jedného stužujúceho plniva alebo štruktúrnej zložky, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že aspoň niektoré zo stužujúcich plnív alebo štruktúrnych zložiek obsahujú celulóзовé mikrofibrily podľa jedného z nárokov 1 až 7.

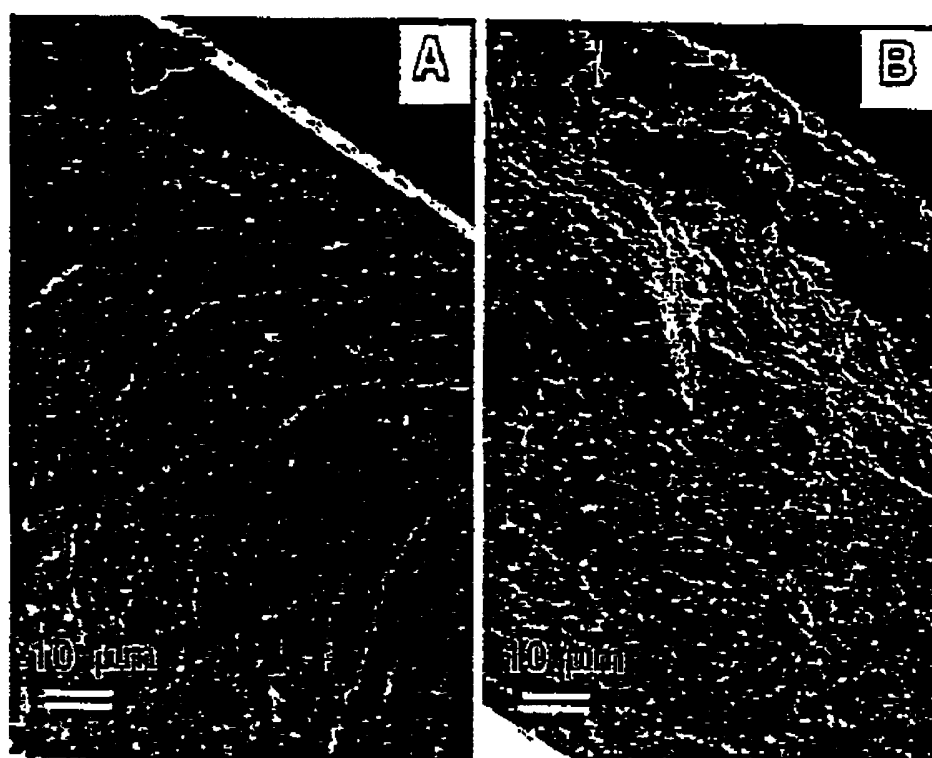
18. Materiál podľa nároku 17, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že matrica sa zvolí zo skupiny obsahujúcej estery celulózy a biologicky odbúrateľné polyméry, ako je polyhydroxybutyrát a polyhydroxyvalerát.

19. Materiál podľa nároku 17, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že matrica je acetylcelulóza.

2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2