



(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)



1-0026316

(51)⁷ C09D 5/02; C09D 167/16

(13) B

(21) 1-2011-03587

(22) 27/05/2010

(86) PCT/EP2010/057285 27/05/2010

(87) WO2010/139586 09/12/2010

(30) 61/183,295 02/06/2009 US; 09163965.8 29/06/2009 EP

(45) 25/11/2020 392

(43) 25/04/2012 289A

(73) Akzo Nobel Coatings International B.V. (NL)

Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, The Netherlands

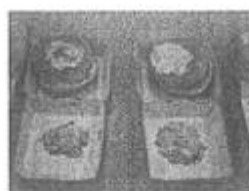
(72) SCHOENLEITNER, Ernst (AT); SMITH, Danny, Elwood (US); SCHOENAKER, Berry (NL).

(74) Công ty TNHH Tư vấn sở hữu trí tuệ Việt (VIET IP CO.,LTD.)

(54) HỖN HỢP TẠO LỚP PHỦ CHỐNG THẤM NƯỚC CHỨA POLYESTE VÀ MUỐI KIM LOẠI CỦA AXIT BÉO, QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ NÓ VÀ CHẤT NỀN ĐƯỢC PHỦ BẰNG HỖN HỢP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước chứa từ 10% đến 50% khối lượng là nhựa polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước, từ 50% đến 90% khối lượng là muối kim loại của axit béo (với lượng được tính theo tổng hàm lượng chất rắn trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước) và bazơ với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 130% số lượng nhóm axit carboxylic có trong nhựa này. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến quy trình điều chế hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước này và chất nền được phủ bằng hỗn hợp này.

A



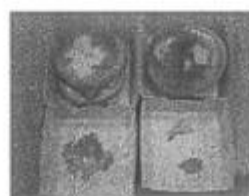
B



C



D



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước chứa nhựa polyeste tan trong nước hoặc phân tán được trong nước và muối kim loại của axit béo, và đề cập đến chất nền được phủ bằng hỗn hợp tạo lớp phủ này và quy trình điều chế hỗn hợp tạo lớp phủ này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Lớp phủ chống thấm nước thường được sử dụng để tạo ra màng chắn chống nước, hơi nước, mỡ và dầu cho giấy, các tông hoặc giấy bồi, dùng làm chất liệu bao gói thực phẩm. Các polyme thường có mặt trong lớp phủ chống thấm nước này bao gồm styren-butadien biến tính, acrylat và metacrylat, polyvinyl axetat, rượu polyolefin và đặc biệt là nhựa polyeste kỵ nước.

US20040005341 và WO 01/14426 mô tả hỗn hợp tạo lớp phủ dùng cho giấy và giấy bồi bao gồm giấy gói như giấy được sử dụng trong giấy gói thực phẩm, đồ chứa thực phẩm, đồ đựng thực phẩm, v.v. chứa rượu polyvinyllic và sáp melamin của axit béo. Khi muốn có đặc tính chống dính, chất phụ gia bột giấy ướt như EvCote PWR-25, hiện được AkzoNobel bán trên thị trường, có thể được bổ sung vào sợi trong quy trình sản xuất giấy.

EP 0 960 021 mô tả đặc tính đẩy nước và dầu tuyệt vời của hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước chứa nhựa polyeste kỵ nước được tạo ra từ polyetylen terephtalat (PET). Việc lựa chọn các loại hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước này còn có ưu điểm về mặt môi trường, do polyme terephtalat thải như chai lọ, nguyên liệu dạng tấm và chất thải ngành dệt có thể được sử dụng để điều chế

nhựa này và lớp phủ không có tác dụng bất lợi đối với độ bền tổng hợp của vật liệu được phủ.

Giấy, các tông hoặc giấy bồi có lớp phủ được sử dụng, ví dụ, để đóng gói xúc xích, cá, bánh pizza, bánh mì kẹp xúc xích, bánh mì kẹp thịt, khoai tây chiên và các loại thực phẩm khác. Cụ thể hơn, trong công nghiệp thức ăn nhanh, tất cả các loại bánh mì kẹp thịt, bánh mì kẹp gà và bánh mì kẹp cá đều được đóng gói trong hộp xếp được, đồ chứa có mùi dạng vi ống hoặc giấy gói dẻo. Sau khi sản xuất, bánh kẹp đã đóng gói có thể được bảo quản trong thời gian ngắn cho đến khi được bán. Trong quá trình bảo quản, bánh kẹp có xu hướng dính vào thành hộp. Khi bánh kẹp được lấy ra khỏi đồ chứa, phần của bánh dính vào hộp bị bong ra, làm cho hình thức của bánh không hấp dẫn. Hiện tượng này đặc biệt dễ nhận thấy khi bánh kẹp được hấp bằng hơi. Hiện tượng này cũng quan sát được ở bánh khi bột nhào được nướng trong khuôn làm bằng giấy, như bánh nướng xốp và bánh ngọt.

Vì vậy, có nhu cầu tìm ra hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước dùng cho giấy, các tông và giấy bồi có đặc tính chống dính tốt và đồng thời có đặc tính chịu ẩm tốt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước chứa nhựa polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước đặc biệt và muối kim loại của axit béo. Polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước này bao gồm sản phẩm phản ứng giữa terephthalat polyme với lượng nằm trong khoảng từ 30% đến 70% khối lượng, hợp chất có nhóm chức hydroxyl có ít nhất là hai nhóm hydroxyl với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 40% khối lượng, hợp chất có nhóm chức carboxy có ít nhất là hai nhóm carboxyl với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 20% khối lượng và hợp chất kỵ nước được chọn từ nhóm bao gồm axit béo mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 6 đến 24 nguyên tử cacbon hoặc triglyxerit của nó

với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 60% khối lượng, với hợp chất có nhóm chức hydroxyl có mặt với lượng gấp từ 1 đến 3 lần đương Lượng gốc kỵ nước này. Nhựa kỵ nước và phân tán được trong nước này có mặt trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước theo sáng chế với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 50% khối lượng (tính theo tổng hàm lượng chất rắn trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước). Muối kim loại của axit béo có mặt trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước với lượng nằm trong khoảng từ 50% đến 90% khối lượng (tính theo tổng hàm lượng chất rắn trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước). Ngoài ra, bazơ có mặt với lượng tương ứng với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 130% số nhóm axit của nhựa.

Đã phát hiện ra rằng khi phủ lên chất nền thích hợp dùng để đóng gói thực phẩm (ví dụ, giấy, các tông hoặc giấy bồi), chất nền được phủ có tốt đặc tính chống dính, có nghĩa là thực phẩm có thể lấy ra dễ dàng khỏi chất nền, giữ được hình thức ban đầu của nó. Thực phẩm không có mùi của lớp phủ hoặc chất liệu bao gói. Ngoài ra, chất nền được phủ có đặc tính chịu ẩm tốt.

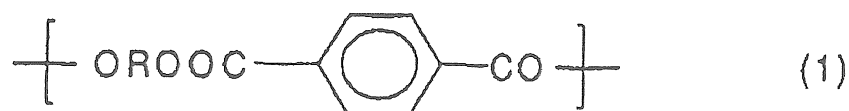
Lớp phủ theo sáng chế là chất thay thế thích hợp cho chất phụ gia chứa silic không mong muốn và xử lý màng chắn mờ chứa flocacbon. Ưu điểm khác của hỗn hợp tạo lớp phủ theo sáng chế là hỗn hợp này không chứa hợp phần melamin không mong muốn thường được sử dụng để hóa rắn nhựa polyeste. Ngoài ra, hỗn hợp tạo lớp phủ này có W.V.T.R. tốt (tốc độ truyền hơi nước (water vapour transmission rate), đôi khi còn được gọi là tốc độ truyền hơi ẩm, M.V.T.R. (moisture vapour transmission rate)).

Mô tả văn tắt hình vẽ

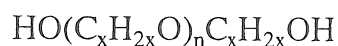
Fig. 1 là ảnh chụp hộp nắp liền được phủ bằng bốn hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước (A, B, C và D) được tiến hành sau khi thử nghiệm 10 phút (Hình 1(a)), sau 15 phút (Hình 1(b)) và sau 20 phút (Hình 1(c)).

Mô tả chi tiết sáng chế

Hỗn hợp polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước được sử dụng theo sáng chế là đã biết (ví dụ, được bộc lộ trong EP 960021) để tạo ra khả năng đẩy mong muốn nước và dầu cho chất nền được xử lý bằng hỗn hợp này mà không ảnh hưởng bất lợi đến các đặc tính mong muốn khác của chất nền, như bề mặt (hoặc cảm giác) mịn. Nhựa phân tán được trong nước theo sáng chế có thể được tổng hợp bằng cách polyme hoá ngưng tụ với PET ban đầu hoặc được quay vòng hoặc polyaxit-polyrượu (axit hoặc rượu đa chức) được sử dụng để tạo ra polyeste cùng với axit béo hoặc triglycerit động vật hoặc thực vật hydro hóa hoặc chưa được hydro hóa. Tốt hơn, nếu nhựa phân tán được trong nước được tạo ra từ polyme terephthalat thải, bao gồm chai lọ, nguyên liệu dạng tấm, chất thải ngành dệt và các loại tương tự. Chất dẻo terephthalat thải có thể mua từ các nhà tái chế và bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nguyên liệu được xác định là "PET đá". Terephthalat thải có thể được đặc trưng bởi công thức đơn vị:



trong đó R là gốc glycol béo hoặc vòng béo có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon hoặc của glycol đã oxy hóa có công thức



trong đó x là số nguyên nằm trong khoảng từ 2-4 và n nằm trong khoảng từ 1-10.

Tốt hơn, nếu polyme terephthalat thải là polyalkylen terephthalat như polyetylen terephthalat và polybutylen terephthalat, polyxyclohexandimetanol terephthalat hoặc hỗn hợp của chúng. Polyeste polyme thích hợp khác có thể được sử dụng bao gồm poly-1,2 và poly-1,3 propylen terephthalat và polyetylen

naphtenat. Cần phải hiểu rằng, ví lý do kinh tế, việc sử dụng terephtalat thải là được ưu tiên. Các nhóm ion cần thiết để có khả năng phân tán trong nước có thể là nhóm axit carboxylic được đưa vào nhựa này bằng monome polyaxit như trimelitic anhydrit, axit trimelitic hoặc anhydrit maleic hoặc các nhóm sulfonat đến từ monome như dimetyl 5-sulfoisophtalat (DMSIP hoặc dimetyl 5-sulfo, 1,3-benzendicarboxylat), sulfoisophtalat etylen glycol (SIPEG hoặc dihydroxyetyl 5-sulfo,3-benzendicarboxylat hoặc từ các nhóm tận cùng chưa bão hoà alken sulfonat hóa như được mô tả trong patent Mỹ số 5,281,630. Về mặt này, có thể tham khảo WO 2008/080906, trong đó mô tả bước ghép axit acrylic và/hoặc axit metacrylic và/hoặc styren với nhựa alkyd. Các nhóm ghép được mô tả trong patent này có thể được thế cho các nhóm ion để tạo ra có khả năng phân tán trong nước. Các nhóm ghép này còn có thể cung cấp các đặc tính mong muốn khác. Tốt hơn, nếu polyaxit này được chọn từ nhóm bao gồm axit isophtalic, axit terephtalic, phtalic anhydrit (axit), axit adipic, v.v. Các polyaxit được ưu tiên không giới hạn khác là phtalic anhydrit (axit), axit isophtalic và terephtalic, axit adipic, axit fumaric, axit 2,6-naphtalen dicarboxylic và axit glutaric. Hỗn hợp của các axit và anhydrit nêu trên cũng có thể được sử dụng. Tỷ lệ phần trăm khối lượng ion monome trong nhựa nằm trong khoảng từ 1% đến 20%, nhưng với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 10% là được ưu tiên. Khung của polyme này bao gồm các nhóm polyeste. Chúng có thể là polyeste mạch thẳng hoặc mạch nhánh bất kỳ được tạo ra bằng cách sử dụng polyaxit và rượu đa chức. Phương pháp được ưu tiên để tạo ra khung này bằng cách sử dụng polyeste từ nguồn quay vòng. Tỷ lệ phần trăm khối lượng các thành phần khung polyeste nằm trong khoảng từ 30% đến 70% của toàn bộ lượng nhựa, với lượng nằm trong khoảng từ 50% đến 60% là được ưu tiên nhất. Khung này thường thu được từ phản ứng giữa PET, như PET thải, với hợp chất có nhóm chức hydroxy chứa ít nhất là hai nhóm hydroxyl. Hợp chất có nhóm chức hydroxy có ít nhất là hai các nhóm hydroxy này được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, xyclohexandimetanol, propylen glycol, 1,2-propylen glycol, 1,3-propan diol, 1,2-butylen glycol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, neopentyl glycol, 1,5-pentandiol,

1,6-hexandiol, glyxerol, trimetylolpropan, trimetyloletan, pentaerytritol, erytritol hoặc monosacarit. Theo phương án khác, hợp chất hydroxy có ít nhất là hai nhóm hydroxyl khác bao gồm các dẫn xuất của glyxerol, trimetylolpropan, trimetyloletan, pentaerytritol, erytritol hoặc monosacarit được oxyalkyl hoá bằng 5 đến 30 mol etylen oxit, propylen oxit hoặc hỗn hợp của chúng, trên một nhóm hydroxyl của hợp chất có nhóm chức hydroxy. Các nhóm béo gồm có axit béo có từ 6 đến 24 nguyên tử cacbon hoặc triglyxerit của nó như axit stearic, oleic, palmitic, lauric, linoleic, linolenic, behenic hoặc hỗn hợp của chúng. Các chất này có thể thu được từ dầu động vật hoặc thực vật hydro hóa hoặc không hydro hóa, như mỡ bò, mỡ lợn, dầu ngô, dầu đậu nành, v.v.. Nếu axit béo chưa bão hoà ở mức cao hoặc triglyxerit được sử dụng, cần phải chú ý ngăn ngừa việc tạo liên kết ngang do nhóm chưa bão hoà này. Tỷ lệ phần trăm khối lượng gốc béo có thể nằm trong khoảng từ 10% đến 60%, trong đó lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 40% là được ưu tiên.

Có hai phương pháp chủ yếu để sản xuất nhựa này. Các phương pháp này được mô tả trong patent Châu Âu số 960021 nhưng được phác thảo dưới đây:

Phương pháp 1

(1) Axit béo hoặc este + glycol đa chức $\rightarrow$ este hoá hoặc chuyển hoá este = glycol kỵ nước

(2) Glycol kỵ nước + PET (hoặc điaxit với rượu hai chức) $\rightarrow$ este hoá hoặc chuyển hoá este = polyeste kỵ nước

(3) Polyeste kỵ nước + ion monome $\rightarrow$ este hoá hoặc chuyển hóa este = nhựa polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước

Phương pháp 2

(1) Điaxit hoặc PET + glycol đa chức $\rightarrow$ este hoá hoặc chuyển hoá este = ghép polyeste với nhóm hydroxyl trên toàn mạch và/hoặc dưới dạng các nhóm tận cùng

(2) Ghép polyeste + axit béo hoặc este $\rightarrow$ este hoá hoặc chuyển hoá este = nhựa polyeste kỵ nước

(3) Polyeste kỵ nước + ion monome $\rightarrow$ este hoá hoặc chuyển hoá este = nhựa polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước

Các bước sau được sử dụng trong quy trình sản xuất nhựa theo sáng chế:

1. Kết hợp nhóm hoặc các nhóm không phân cực có thể được chọn từ các nhóm sau: axit béo thuộc loại axit stearic, axit behenic, axit palmitic, axit lauric, axit oleic, axit linoleic, v.v.; triglyxerit từ nguồn động vật hoặc thực vật của mỡ bò, dầu ngô, dầu đậu nành, dầu lạc, dầu cây rum hoặc dạng hydro hóa của các dầu này, v.v.; dễ phản ứng silicon, parafin thối hoặc dầu khoáng, uretan kỵ nước, v.v. Nhóm này phải có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 60% khối lượng.

2. Kết hợp bằng cách este hoá hoặc chuyển hoá este hợp phần hydroxyl đa chức hoặc hợp phần như pentaerytritol, sorbitol, glyxerol, v.v. với lượng phù hợp với nhưng không chỉ giới hạn ở lượng gấp từ 1 đến 3 lần đương lượng dễ phản ứng của các hợp phần từ nhóm 1.

3. Este hoá hoặc chuyển hoá este các thành phần điển hình của các hợp chất được sử dụng để sản xuất polyeste polyme. Các thành phần này có thể được lựa chọn từ polyetylen terephthalat hoặc các terephthalat tương tự và/hoặc axit hai chức như axit terephthalic, axit isophthalic, axit phthalic hoặc anhydrit kết hợp với các rượu hai chức như etylen glycol, dietylen glycol, neopentyl glycol, propylen glycol, v.v.

4. Kết hợp nhóm hoặc các nhóm ion cần thiết để phân tán nhựa trong nước. Ví dụ về các nhóm này là trimelitic anhydrit, anhydrit maleic, sulfo succinat, axit isophthalic sulfonat hóa hoặc este của nó, v.v.

5. Phân tán nhựa trong nước chứa một lượng bazơ, nếu cần, để trung hòa các nhóm axit mạch nhánh.

Các bước từ 1 đến 3 có thể được thực hiện theo trình tự bất kỳ, nhưng trình tự phương án của quy trình được ưu tiên là như nêu trên.

Nhựa polyeste thường và tốt hơn được tạo ra bằng cách sử dụng chất xúc tác trao đổi este. Chất xúc tác thích hợp bao gồm carboxylat kim loại và hợp chất hữu cơ kim loại đã biết rõ, đặc biệt là hợp chất của thiếc hoặc titan. Chất xúc tác được ưu tiên bao gồm mangan axetat, natri axetat, kẽm axetat, coban axetat hoặc canxi axetat, tetraalkyl titanat, trong đó alkyl có đến tới 8 nguyên tử cacbon, cũng như axit alkyl stanoic hoặc dialkyl thiếc oxit, như axit monobutyl stanoic hoặc dialkyl thiếc oxit. Chất xúc tác được ưu tiên hơn bao gồm axit monobutyl stanoic và tetrapropyl hoặc tetrabutyl titanat hoặc hỗn hợp của chúng.

Nói chung, các sản phẩm nhựa thu được thường được hấp thụ trong dung dịch nước tương đối đặc chứa hydroxit hoặc cacbonat kim loại kiềm hoặc amoni. Nồng độ được sử dụng có thể được xác định bằng các phép thử nghiệm thông thường.

Nhựa theo sáng chế thường có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 500 đến mức cao là 50,000. Tốt hơn, nếu phân tử lượng nằm trong khoảng từ 1,000 đến 10,000. Phân tử lượng trung bình của nhựa thường được xác định bằng GPC hoặc bằng cách đo độ nhớt hoặc các phương pháp đã biết khác trong lĩnh vực hóa học polyme.

Tổng lượng nhựa polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước theo sáng chế ít nhất là 10% khối lượng, tốt hơn, nếu ít nhất là 15% khối lượng và tốt nhất nếu ít nhất là 17% khối lượng, tính theo tổng hàm lượng chất rắn trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước. Tổng lượng nhựa polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước nhiều nhất là 50% khối lượng, tốt hơn, nếu nhiều nhất là

45% khối lượng và tốt nhất nếu nhiều nhất là 40% khối lượng, tính theo tổng hàm lượng chất rắn trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước.

Thuật ngữ axit béo như được sử dụng trong bản mô tả này dùng để chỉ axit carboxylic chứa mạch cacbon bão hoà hoặc chưa bão hoà chứa từ 8 đến 24 nguyên tử cacbon, tốt hơn, nếu chứa từ 10 đến 22 nguyên tử cacbon và tốt nhất nếu chứa từ 12 đến 20 nguyên tử cacbon. Ví dụ thích hợp bao gồm axit myristic, axit stearic, axit behenic, axit arachidonic, axit palmitic và axit lauric. Axit béo có mặt trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước ở dạng muối kim loại. Tốt hơn, nếu kim loại này được chọn từ nhóm bao gồm canxi, magie, kẽm, nhôm và ziricon.

Tổng lượng muối kim loại của axit béo trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước nhiều nhất là 90% khối lượng, tốt hơn, nếu nhiều nhất là 85% khối lượng, tính theo tổng hàm lượng chất rắn trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước. Tổng lượng muối kim loại của axit béo trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước ít nhất là 50% khối lượng, tính theo tổng hàm lượng chất rắn trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước.

Cần phải lưu ý rằng tùy thuộc vào ứng dụng, lượng tương ứng của nhựa polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước và muối kim loại của axit béo có thể thay đổi. Ví dụ, tốt hơn, nếu bổ sung lượng tương đối cao của muối kim loại của axit béo nếu nó quan trọng để tạo ra màng phủ có đặc tính chống dính tuyệt vời (ví dụ, khi được sử dụng làm màng phủ chất liệu bao gói dùng cho bánh kẹp hấp). Nếu điều quan trọng là phải có đủ khả năng chịu mỡ, tốt hơn, nếu bổ sung lượng tương đối thấp của muối kim loại của axit béo (ví dụ, khi được sử dụng làm màng phủ để sản xuất giấy dùng cho bánh mì).

Hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách tạo ra dung dịch keo hoặc hệ phân tán chứa nhựa polyeste kỵ nước và

phân tán được trong nước theo sáng chế trong nước, bazơ có mặt với lượng tương ứng với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 130% số nhóm axit của nhựa và bổ sung muối kim loại của axit béo, sao cho nhựa polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 50% khối lượng và muối kim loại của axit béo có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 50% đến 90% khối lượng, tính theo tổng hàm lượng chất rắn trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước. Thuật ngữ “bazơ có mặt với lượng tương ứng với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 130% số nhóm axit của nhựa” có nghĩa là bazơ có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 130% số lượng nhóm chức axit carboxylic trong nhựa này. Tốt hơn, nếu muối kim loại của axit béo được cho vào *in situ* ở dạng phân tán, phân tán sơ bộ hoặc dạng rắn.

Bazơ có thể là bazơ bất kỳ thường được sử dụng trong loại hỗn hợp tạo lớp phủ này. Tuy nhiên, nếu hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước được sử dụng để dùng trong thực phẩm, các bazơ được phê chuẩn để dùng cho thực phẩm được sử dụng. Tốt nhất nếu, amoniac được sử dụng làm bazơ. Như được mô tả, bazơ được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 130% tương ứng với lượng hệ số tỷ lệ theo số lượng nhóm axit của nhựa. Tốt hơn, nếu nó được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 85% đến 115% của lượng theo hệ số tỷ lệ. Tốt nhất nếu, sử dụng lượng theo hệ số tỷ lệ.

Ngoài nhựa polyeste và muối kim loại của axit béo, hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước theo sáng chế có thể chứa các hợp phần thông thường, ví dụ như chất nhũ tương hoá, bột màu và chất độn, chất phân tán, keo bảo vệ, các dung môi dễ bay hơi, dung dịch đệm pH, chất cô đặc, chất thấm ướt, chất chống tạo bọt, chất tạo màu và chất tạo liên kết ngang. Ví dụ về chất tạo liên kết ngang thích hợp bao gồm kẽm oxit, ziricon amoni cacbonat, ure melamin, nhựa ure formaldehyt và nhựa glyoxal (melamin). Ví dụ về chất độn nhóm chức là bột talc dạng phiến, đất sét dạng phiến, mica, hydrotalcit tróc vỏ hoặc bentonit.

Hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước có thể nhạy pH. Khi độ pH giảm xuống dưới 6,5, nó trở nên không bền và có thể xảy ra việc tạo thành gel. Vì vậy, khoảng pH được ưu tiên nằm trong khoảng từ 7,0 đến 12 (tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 8,5 đến 10). Thông thường dung dịch đệm có thể được bổ sung vào để kiểm soát độ pH.

Mặt hạn chế tiềm ẩn của việc vận hành trong khoảng pH được ưu tiên nêu trên là hỗn hợp có khuynh hướng tạo bọt trong các điều kiện sử dụng, tác động bất lợi đến khả năng chạy trơn và tính năng của lớp phủ. Theo một phương án của sáng chế, việc tạo bọt có thể được giảm xuống bằng cách bổ sung các dung môi dễ bay hơi như isopropanol. Tốt hơn, nếu các dung môi này được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 1,5% đến 4% khối lượng tính theo tổng trọng lượng hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước. Theo cách khác, các chất khử bọt hiện có bán trên thị trường có thể bổ sung như chất khử bọt Paracum D44/PDI của Dr. W. Kolb A.G., Hedingen/Switzerland. Đã phát hiện ra rằng chất khử bọt cụ thể này rất hữu hiệu khi được bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 0,3% đến 1%. Chất khử bọt này là este của axit béo với các rượu alkoxyl hóa.

Bất ngờ, đã phát hiện ra rằng việc bổ sung bột talc hoặc các chất khoáng mang cation khác như hydrotalxit vào hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước rất hữu hiệu trong việc ức chế sự tạo bọt thậm chí trong khi khuấy mạnh và các điều kiện thúc đẩy không khí hòa tan. Tốt hơn, nếu lượng bổ sung của các chất phụ gia nêu trên vào hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước nằm trong khoảng từ 5% đến 45% lượng muối kim loại của axit béo.

Chất nền thích hợp để được phủ bằng hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước theo sáng chế bao gồm giấy gói, giấy cao cấp, giấy giả da, giấy bồi, bìa cứng, các tông và các tông có múi. Chất nền này có thể ở dạng đồ chứa thực phẩm, hộp nắp liền, đồ đựng thực phẩm, khay đựng thực phẩm, giấy gói thực phẩm, v.v. Tốt hơn, nếu chúng được sử dụng trong công nghiệp thức ăn nhanh để

làm bao gói và bảo quản các loại thức ăn nhanh như xúc xích, cá, bánh pizza, bánh mì kẹp xúc xích, bánh mì kẹp thịt, khoai tây chiên, gà rán, bánh kẹp và các thực phẩm tương tự hoặc làm giấy bồi có thể dùng trong lò nướng thích hợp để sử dụng trong ứng dụng nướng.

Hỗn hợp tạo lớp phủ theo sáng chế có thể được phủ lên chất nền theo cách thông thường bất kỳ, ví dụ bằng con lăn, phun, chổi sơn, tưới phun, dao cạo hoặc phủ bằng thanh, phủ dòng chảy, phủ màng che, phủ nhúng, phun mù, phun khí, phun bằng áp lực, phun áp suất thấp thể tích cao, phun áp lực có sử dụng không khí hoặc bằng kỹ thuật in như in bằng khuôn mềm, in li tô, in bản kẽm hoặc in ốp xét.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được minh họa bằng các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế sau.

Ví dụ so sánh A-D: Các thử nghiệm đánh bánh kẹp

Hộp nắp liền chưa được phủ được phủ trong phòng thí nghiệm bằng hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước sau (6g/m^2 khối lượng hỗn hợp phủ ướt):

- A. EvCote® PWR-25
- B. EvCote® PWR-25 + 25% amoni stearat
- C. EvCote® PWR-25 + 5% canxi stearat (50% khối lượng khô)
- D. EvCote® PWR-25 + 2% Wacker E10 (silic dầu 35% khối lượng khô)

EvCote® PWR-25 là muối amoni của PET (polyetylen terephthalat) được biến tính bằng axit stearic và hiện được AkzoNobel bán trên thị trường. Canxi stearat cũng hiện đang được AkzoNobel có bán trên thị trường. Wacker E10 được

mua từ Wacker Chemie AG, Burghausen/Germany. Amoni stearat (CAS 1002-89-7) có thể mua được, ví dụ từ Kemco International.

Tấm làm hộp nắp liền được phủ được gập thành hình và dán hồ bằng tay để tạo thành hộp đựng cá.

Tiến hành quy trình thử nghiệm sau:

1. Thịt thăn cá đông lạnh được rán trong 3 phút, 15 giây ở nhiệt độ 180°C và giữ ấm ở nhiệt độ 95°C cho đến khi được sử dụng.
2. Bánh kẹp được hấp trong nồi hấp bánh kẹp thông thường để appear fresh.
3. Nửa trên của bánh được đặt trên nắp của hộp với mặt ngoài quay xuống dưới.
4. Trên mặt cắt nước sốt mayonne trộn được thêm vào.
5. Cá được đặt lên nước sốt mayonne trộn.
6. Một lát pho mát được đặt lên cá.
7. Nửa dưới của bánh được đặt lên trên lát pho mát.
8. Hộp được đẩy nắp và úp ngược xuống và đặt trong buồng giữ nhiệt ở 62°C
9. Hộp nắp liền được sản xuất như trên được kiểm tra sau 10, 15 và 20 phút. Chụp ảnh sau 10 phút (xem Hình 1(a)), sau 15 phút (xem Hình 1(b)) và sau 20 phút (xem Hình 1(c)).
10. Sau thời gian thử nghiệm, hộp nắp liền được mở ra. Bánh kẹp cá không có mùi của lớp phủ hoặc vỏ hộp.
11. Bánh kẹp được lấy ra khỏi hộp và kiểm tra xem bánh có dính vào vỏ của hộp nắp liền.

Trong tất cả bốn Ví dụ so sánh phần trên của bánh dính trầm trọng vào nắp của hộp có lớp phủ, làm cho bánh kẹp có hình thức không hấp dẫn (xem Hình 1).

Ví dụ 1-4 và Ví dụ so sánh E-F: Các thử nghiệm dính bánh kẹp

Hộp chưa được phủ dùng cho bánh kẹp cá được phủ trong phòng thí nghiệm bằng hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước sau (2-10g/m² khối lượng hỗn hợp phủ ướt):

Ví dụ	Lượng EvCote® PWR-25 [% khô]	Lượng canxi stearat [% khô]	Số thứ tự của hộp
E	43	57	2
1	33	67	3
2	25	75	4
3	18	82	5
4	11	89	6
F	0	100	7

Hai quy trình chuẩn được thử,

- 2 bánh kẹp cá được hấp cùng nhau trong 12 giây. Phần trên của bánh được đặt trong hộp và sau đó nước sốt mayonne trộn, cá, pho mát và phần dưới của bánh được đưa vào và hộp được đậy nắp và giữ ấm (62°C) trong 10 phút.
- 4 bánh kẹp được hấp cùng nhau trong thời gian 30 giây. Phần trên của bánh được đặt trong hộp và sau đó nước sốt, cá, pho mát và phần dưới của bánh được đưa vào và hộp được đậy nắp và giữ ấm (62°C) trong 10 phút.

Các hộp được kiểm tra sau khi hấp trong 12 giây và sau khi hấp trong 30 giây.

Hộp có lớp phủ theo Ví dụ so sánh E cho thấy một ít bánh kẹo bị dính vào phần dưới của bánh kẹo cá và phần trên của bánh có một vết nứt do dính.

Hộp có lớp phủ theo Ví dụ 1 và 2 chỉ có một ít bánh kẹo bị dính vào phần dưới của bánh kẹo cá. Phần trên của bánh không thay đổi.

Hộp có lớp phủ theo Ví dụ 3 không quan sát thấy bánh kẹo bị dính và không có vết mỡ.

Hộp có lớp phủ theo Ví dụ 4 không quan sát thấy bánh kẹo bị dính, nhưng có một vài vết mỡ.

Hộp có lớp phủ theo Ví dụ so sánh F không quan sát thấy bánh kẹo bị dính, nhưng có quá nhiều vết mỡ.

Ví dụ 5: Thử nghiệm kit 3M®

Thử nghiệm kit 3M® được 3M® phát triển để bắt chước hiện tượng thấm mỡ và dầu qua giấy hoặc bì được xử lý bằng hợp chất chứa flo (FC). Hợp chất chứa flo được phủ lên giấy để làm giảm sự thấm mỡ và các chất dầu. Hợp chất chứa flo không tạo ra màng liên tục; mà chúng dựa trên sự khác biệt về sức căng bề mặt để ngăn ngừa sự thấm mỡ và dầu. Khi sức căng bề mặt của chất lỏng cao hơn sức căng bề mặt của chất nền, chất lỏng sẽ không thấm vào chất nền mà vẫn ở dạng giọt trên bề mặt. Giấy được xử lý bằng FC có thể đạt được sức căng bề mặt là 18 dyn/cm (0,018N/m) hoặc thấp hơn.

Nhờ có lớp phủ màng chắn, sức căng bề mặt của lớp phủ bề mặt có thể cao hơn sức căng bề mặt của bì đã xử lý bằng FC. Tuy nhiên, việc tạo thành của màng liên tục và duy trì độ dày phủ tối thiểu khắp bề mặt của chất nền là yếu tố góp phần quan trọng vào tính năng của màng chắn. Lỗ kim và sự khuếch tán qua điểm mỏng trong lớp này (thường gia tăng do độ nhám bề mặt của chất nền hoặc việc phủ lớp phủ không đồng nhất) góp phần làm giảm tính năng chắn dầu và mỡ của màng phủ.

Trong ví dụ này, hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước theo Ví dụ 3 được sử dụng, có nghĩa là hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước được điều chế từ 30% EvCote® PWR-25 (20% chất rắn) và 70% canxi stearat (50% chất rắn). Hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước này được phủ bằng máy in khuôn mềm và máy in li tô một lượt và hai lượt. Khi đo lượng mỡ được giữ lại, thử nghiệm kit được thực hiện.

Trong thử nghiệm này, một dãy dung dịch được điều chế bằng cách trộn hàm lượng cụ thể dầu thầu dầu, toluen và n-heptan. Mỗi dung dịch cụ thể có trị số Kit riêng. Trị số Kit cao hơn có nghĩa là đặc tính chắn mỡ và dầu tốt hơn. Tính năng chắn mỡ và dầu được đo bằng cách cho giọt của cụ thể dung dịch Kit lên chất nền bằng pipet. Sau 15 giây, sự có mặt của vết sẫm màu bất kỳ trong vùng được chất lỏng phủ cho thấy sự thấm chất lỏng của chất nền. Sự thấm cho thấy thử nghiệm bị hỏng và trị số kit nhỏ hơn trị số của dung dịch cụ thể được phủ. Thử nghiệm được lặp lại bằng dung dịch Kit thấp hơn cho đến khi không còn quan sát thấy hiện tượng thấm. Dung dịch có trị số kit cao nhất không có vết sẫm màu bất kỳ trên chất nền được dùng để chỉ trị số kit của chất nền. Thử nghiệm này có thể được tiến hành theo chiều ngược lại bắt đầu từ dung dịch Kit thấp hơn và tăng dần đến dung dịch Kit cao hơn cho đến khi xác định được điểm hỏng. Thử nghiệm thấm chất lỏng được xác định một phần theo sức căng bề mặt của bề mặt của chất nền. Tính năng chắn mỡ và dầu cũng có thể được xác định bằng khả năng không thấm nước của lớp phủ bề mặt.

Bảng dưới đây thể hiện thành phần của các dung dịch thử nghiệm và sức căng bề mặt tương ứng.

	Dầu thầu dầu	Toluen	n-Heptan	Sức căng bề mặt
Kit #	% vol.	% vol.	% vol.	dyn/cm
1	100	0	0	33,9
2	90	5	5	31,2
3	80	10	10	28,8
4	70	15	15	27,6
5	60	20	20	26,3
6	50	25	25	25,3
7	40	30	30	24,8
8	30	35	35	24,4
9	20	40	40	24,3
10	10	45	45	24
11	0	50	50	23,8
12	0	45	55	23,4

Kết quả số đo kit bằng hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước theo Ví dụ 4 cho thấy mức Kit đủ từ 4 đến 5 có thể đạt được bằng một hoặc hai lớp in.

Giấy được in bằng một hoặc hai lớp phủ chế phẩm chứa theo hàm lượng chất rắn là 62,2% canxi stearat, 15,5% EvCote PWRH-NT, 20,2% bột talc (Jetfine 8CF – được mua từ Rio Tinto Minerals) và 2,2% Bodoxin AE (thuốc diệt sinh vật thương mại) được đánh giá về khả năng chịu ẩm. Tương tự, giấy printed with một hoặc hai lớp phủ của chế phẩm chứa hàm lượng chất rắn là 78,2% canxi stearat, 17,2% EvCote PWRH-NT, 2,3% Bodoxin AE (thuốc diệt sinh vật thương mại) và 2,3% Paracum 44 PDI (chất khử bột thương mại) được đánh giá khả năng chịu ẩm. Trong tất cả các trường hợp, quan sát được trị số Kit là 4 và 5. Khi thử nghiệm với đồ rắn nóng, nguyên liệu đồ chứa bột talc cho thấy giảm khả năng

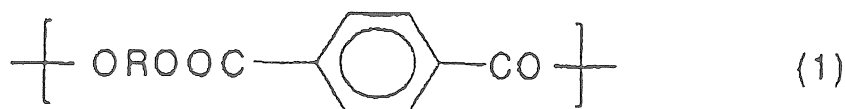
chịu mờ một chút nhưng vẫn trong mức chấp nhận được. Tuy nhiên, các chất chứa bột talc không tạo bọt trong quá trình sử dụng trong máy in thương mại. Việc tạo bọt đáng kể được quan sát với chất không chứa bột talc trong thử nghiệm trên máy in thương mại. Việc tạo bọt có ảnh hưởng bất lợi đáng kể đến khả năng chạy trơn của sản phẩm này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước bao gồm:

- (a) từ 10% đến 50% khối lượng là nhựa polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước chứa sản phẩm phản ứng giữa polyme terephthalat với lượng nằm trong khoảng từ 30% đến 70% khối lượng, hợp chất có nhóm chức hydroxyl có ít nhất là hai nhóm hydroxyl với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 40% khối lượng, hợp chất có nhóm chức carboxy có ít nhất là hai nhóm carboxyl với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 20% khối lượng và hợp chất kỵ nước được chọn từ nhóm bao gồm axit béo mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 6 đến 24 nguyên tử cacbon hoặc triglyxerit của nó với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 60% khối lượng, với hợp chất có nhóm chức hydroxyl có mặt với lượng gấp từ 1 đến 3 lần đương lượng gốc kỵ nước này,
- (b) từ 50% đến 90% khối lượng là muối kim loại của axit béo, tính theo tổng hàm lượng chất rắn trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước này, và
- (c) bazơ với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 130% số lượng nhóm axit carboxylic trong nhựa này.

2. Hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước theo điểm 1, trong đó nhựa polyeste là nhựa polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước chứa sản phẩm phản ứng của terephthalat thái có công thức đơn vị



trong đó R là gốc glycol béo hoặc vòng béo có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon hoặc của glycol đã oxy hóa có công thức $\text{HO}(\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O})_n\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{OH}$,

trong đó x là số nguyên nằm trong khoảng từ 2-4 và n nằm trong khoảng từ 1-10.

3. Hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó axit béo được chọn từ nhóm bao gồm axit myristic, axit stearic, axit behenic, axit arachidonic, axit palmitic và axit lauric.

4. Hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó kim loại được chọn từ nhóm bao gồm canxi, magie, kẽm, nhôm và ziricon.

5. Hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp này còn bao gồm bột talc hoặc các chất khoáng mang cation khác như hydrotalxit với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 45% lượng muối kim loại của axit béo.

6. Quy trình điều chế hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 – 5, bao gồm các bước:

chuẩn bị dung dịch keo hoặc hệ phân tán chứa nhựa polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước chứa sản phẩm phản ứng giữa terephthalat polyme với lượng nằm trong khoảng từ 30% đến 70% khối lượng, hợp chất có nhóm chức hydroxyl có ít nhất là hai nhóm hydroxyl với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 40% khối lượng, hợp chất có nhóm chức carboxy có ít nhất là hai nhóm carboxyl với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 20% khối lượng và hợp chất kỵ nước được chọn từ nhóm bao gồm axit béo mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 6 đến 24 nguyên tử cacbon hoặc triglyxerit của nó với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 60% khối lượng, với hợp chất có nhóm chức hydroxyl có mặt với lượng gấp từ 1 đến 3 lần đương lượng gốc kỵ nước này, trong nước, bazơ có mặt với lượng tương ứng với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 130% số lượng nhóm axit của nhựa này, và bổ sung muối kim loại của axit béo,

sao cho nhựa polyeste kỵ nước và phân tán được trong nước có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 50% khối lượng và muối kim loại của axit béo có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 50% đến 90% khối lượng, tính theo tổng hàm lượng chất rắn trong hỗn hợp tạo lớp phủ chống thấm nước.

7. Chất nền được phủ bằng hỗn hợp tạo lớp phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó chất nền này là giấy.

8. Chất nền được phủ theo điểm 7, trong đó giấy được chọn từ nhóm bao gồm giấy gói, giấy cao cấp hoặc giấy giả da; giấy bồi; bìa cứng; các tông; và các tông có múi.

9. Chất nền được phủ theo điểm 7, trong đó chất nền được chọn từ nhóm bao gồm đồ chứa thực phẩm, hộp nắp liền, đồ đựng thực phẩm, khay đựng thực phẩm và giấy gói thực phẩm.

HÌNH 1

