



(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)



1-0035923

(51)^{2020.01} C08K 3/36

(13) B

(21) 1-2021-01693

(22) 30/03/2021

(45) 26/06/2023 423

(43) 25/06/2021 399

(73) Viện Kỹ thuật nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Nhà A13, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

(72) Thái Hoàng (VN); Đào Phi Hùng (VN); Nguyễn Thúy Chinh (VN); Nguyễn Anh Hiệp (VN); Trần Đại Lâm (VN); Vũ Quốc Trung (VN); Đinh Thị Mỹ Bình (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HỆ SƠN PHỦ LAI HỮU CƠ - VÔ CƠ VÀ HỆ SƠN THU ĐƯỢC TỪ PHƯƠNG PHÁP TRÊN CÓ KHẢ NĂNG CHỐNG NÓNG, BỀN MÀI MÒN VÀ KHÁNG KHUẨN

(57) Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến hệ sơn phủ lai hữu cơ - vô cơ chứa nhựa acrylic nhũ tương, keo silic dioxit, hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ, hạt micro TiO_2 , phụ gia kháng khuẩn, phụ gia hỗ trợ phân tán, phụ gia phá bọt, phụ gia hỗ trợ tạo màng, polyetylen glycol, phụ gia điều chỉnh pH, phụ gia làm đặc và nước, mà có khả năng phản xạ bức xạ mặt trời, bền mài mòn và kháng khuẩn. Theo một khía cạnh khác, sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất hệ sơn này về cơ bản bao gồm các bước:

a) chuẩn bị nguyên liệu bằng cách thu nhận các thành phần nhựa acrylic nhũ tương, keo silic dioxit, hạt nano ZrO_2 biến tính hữu cơ, hạt micro TiO_2 , phụ gia kháng khuẩn, các phụ gia cho sơn và nước cất;

b) cho phụ gia hỗ trợ phân tán, phụ gia phá bọt vào nước và khuấy ở tốc độ 400 vòng/phút, tiếp theo cho hạt micro TiO_2 , hạt nano ZrO_2 biến tính hữu cơ vào, tăng tốc độ khuấy lên 800 vòng/phút, khuấy liên tục trong 25 phút, sau đó đem rung siêu âm bằng máy siêu âm đầu dò Branson Sonifier D450 trong 5 phút;

c) thêm nhựa, keo silic dioxit và các phụ gia khác vào hỗn hợp chế tạo ở bước b), khuấy hỗn hợp ở tốc độ 600 vòng/phút trong 10 phút, thu được hệ sơn đồng nhất; và

d) đổ hệ sơn thu được ở bước c) vào trong thùng kín và bảo quản ở nhiệt độ

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hệ sơn phủ lai hữu cơ – vô cơ và hệ sơn thu được từ phương pháp này, trong đó hệ sơn có thể dùng làm sơn bảo vệ cho các công trình xây dựng công nghiệp và dân dụng, có khả năng chống nóng, bền mài mòn, kháng khuẩn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Do sự bùng nổ dân số thế giới, diện tích rừng/cây xanh giảm mạnh để lấy quỹ đất phục vụ sản xuất nông nghiệp và đô thị hóa đã tạo ra các hiệu ứng đảo nhiệt đô thị (urban heat island- UHI) trong các thành phố do hiện tượng hấp thụ năng lượng từ bức xạ mặt trời của các thiết bị, công trình, nhất là các tòa nhà lớn, cao tầng. Do hiệu ứng này, nhiệt độ trung bình môi trường không khí ở đô thị vào ban ngày cao hơn 2-5°C so với các khu vực nông thôn xung quanh, tạo ra các vùng vi khí hậu nóng bức, khó chịu. Vì vậy, nhu cầu về năng lượng làm mát trong nhà sẽ tăng cao. Trong bối cảnh trái đất “nóng” lên và yêu cầu thích nghi với biến đổi khí hậu, sử dụng lớp phủ chống nóng/làm mát cho các công trình công nghiệp và dân dụng là một trong những giải pháp quan trọng để tiết kiệm năng lượng làm mát cũng như giảm hiệu ứng đảo nhiệt đô thị.

Về lý thuyết, lớp phủ phản xạ nhiệt mặt trời gồm hai thành phần chính đó là chất tạo màng và các hạt có khả năng phản xạ bức xạ mặt trời. Trong các chất tạo màng có nguồn gốc hữu cơ, polymer acrylic như tương được chú trọng và nghiên cứu nhiều do tạo ra sản phẩm tốt như có khả năng bền thời tiết, dễ thi công và có hiệu quả kinh tế cao, đặc biệt là thân thiện môi trường (do hàm lượng chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) thấp).

Sáng chế CN101709193B đề cập đến công thức của hệ sơn gốc nước có khả năng chống thấm và phản xạ nhiệt mặt trời. Hệ sơn chống thấm phản xạ nhiệt mặt trời là sự kết hợp của một số loại nhựa gốc nước elastic acrylic este (15-20 phần), etylen-vinyl axetat copolyme (9-15 phần) với phụ gia chống thấm gốc nước (5-12 phần), bột màu (gồm hạt gốm/thủy tinh vi cầu rỗng, TiO_2 , CaSiO_3) (30-40 phần), nước (20-30 phần), phụ gia (3-4 phần). Màng sơn có độ phản xạ trung bình 85% trong vùng bước sóng từ 200 nm đến 2800 nm và chịu được áp lực nước 0,3 MPa trong 30 phút.

Sáng chế EP 3006513B1 đề cập đến các hệ hạt phản xạ nhiệt cho hệ sơn copolyme

acrylic nhũ tương phản xạ nhiệt gồm hạt thủy tinh vi cầu rỗng 25-30%, TiO_2 32-36 %, CaCO_3 32-36 %, BaSO_4 2-5 %. Trong hệ sơn phản xạ nhiệt, tỷ lệ các thành phần gồm copolymer acrylic 50-60% trong nước chiếm 50-65 %, chất độn 20-35 %, chất trợ phân tán polyacrylat 0,1-0,5%, chất chậm khô 0,1-0,5%, chất phá bọt 0,3-0,6 %, chất bảo quản 0,15-0,2 %, biocide bảo vệ màng 0,7-0,9 %, chất làm đặc 0,1-0,3%, chất hỗ trợ tạo màng 0,5-1,5 %, trong đó, chất độn 20-35 % gồm hạt thủy tinh vi cầu rỗng 8-11 %, TiO_2 10-15 %, CaCO_3 10-13 %, BaSO_4 1-2 %. Màng sơn có hệ số phản xạ bức xạ mặt trời $86,8 \pm 0,1$ %.

Sáng chế EP2710201A1 đã đề cập tới việc có thể chế tạo hệ sơn có nhiều màu sắc khác nhau khi kết hợp sắt oxit đỏ, bột TiO_2 và bột màu hữu cơ phthalocyanin xanh (phthalocyanine blue) và tạo ra màng phủ trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương có khả năng phản xạ ánh sáng hồng ngoại.

ZrO_2 đơn lớp được phối hợp với TiO_2 trong lớp phủ composit cứng phản xạ trong suốt (transparent hard reflecting nanocomposite coatings) trên nền kính được chế tạo bằng kỹ thuật nhúng sol-gel (sol-gel dip-coating technique) sử dụng zirconi (IV) n-propoxit (ZP) và titan (IV) isopropoxit (TTIP) sau khi xử lý nhiệt ở 500 °C trong 1 giờ. Lớp phủ với tỷ lệ mol TTIP/ZP = 85/15 có độ cứng, độ bám dính và khả năng phản xạ tốt nhất (Bhattacharyya S., Manna S., Medda S.K., Lớp phủ nanocomposit trên nền kính phản xạ bức xạ mặt trời trên cơ sở các hạt TiO_2 phối hợp ZrO_2 được ứng dụng trong các bộ phận xây dựng lưu trữ năng lượng (ZrO_2 incorporated TiO_2 based solar reflective nanocomposite coatings on glass to be used as energy saving building components), Appl. Sci. 1, 2019, 1464).

Sáng chế CN102702889A đề cập đến hệ sơn nước kháng khuẩn có chứa các thành phần theo khối lượng như sau: chất diệt trùng-kháng khuẩn (antiseptic-germicide) 0,2-11; hạt nano 8-33; chất phân tán nhựa nước (Aqueous resin dispersion) 23-64; chất bám dính hay chất làm mềm (Sticking power resin or softening agent) 0,75-18, trong đó hạt nano sử dụng cho sáng chế là các hạt nano TiO_2 , ZnO hoặc nano bạc. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp chế tạo sơn nước kháng khuẩn gồm các bước, đầu tiên là chuẩn bị nano bạc kháng khuẩn; sau đó thêm nước để ion hóa, chất diệt trùng-kháng khuẩn, chất làm ẩm, chất phân tán, vớt bọt và khuấy trộn, thêm hạt nano để thu được hệ phân tán trong nước đồng đều; tiếp theo hệ phân tán trên được đưa vào nhựa và khuấy, thêm các chất bám dính hoặc chất làm mềm, chất làm ẩm, chất chảy, chất làm dày, chất chống

lắng, chất điều chỉnh pH; sau đó thêm chất màu hoặc chất tạo sắc tố; cuối cùng giữ ẩm để tạo sơn nước kháng khuẩn.

Tuy nhiên, nhược điểm của chất tạo màng hữu cơ nói chung và nhựa acrylic nhũ tương nói riêng là tương đối mềm, do đó, để cải thiện tính chất cơ lý của màng phủ tạo ra bởi nhựa này, phải sử dụng thêm nhiều phụ gia. Trong đó, tạo màng phủ lai hữu cơ – vô cơ để kết hợp sự mềm dẻo của chất tạo màng hữu cơ và tính cứng của chất tạo màng vô cơ đã được quan tâm. Sáng chế KR20090042673A và CN100400450C đã đề cập việc tạo màng phủ lai hữu cơ – vô cơ trên cơ sở keo silic dioxit. Màng phủ lai có độ cứng, độ bền mài mòn cao và khả năng bám dính tốt.

Mitsuru Watanabe và Toshiyuki Tamai (J Polym Sci Part A: Polym Chem, 44, 2006, 4736–4742) đã nghiên cứu chế tạo lớp phủ lai vô cơ – hữu cơ của polyme acrylic nhũ tương và silic dioxit bằng phản ứng trùng hợp nhũ tương thông thường của acrylic monome và quá trình sol-gel của silic dioxit hình thành từ tác nhân metacryloxypropyltriethoxysilan. Lớp phủ thu được có khả năng bền với các dung môi.

Stanley Chibuzor Onwubu, Phumlane Selby Mdluli và Shenuka Singh (J Prosthet Dent, 120 (3), 2018, 485.e1-485.e5) cũng đã đánh giá ảnh hưởng của keo silic dioxit và huyền phù kim cương lên độ nhám bề mặt của nhựa acrylic polyme hóa nhiệt hoàn thiện tự động, trong đó nhựa acrylic được sử dụng ở đây là poly(metyl metacrylat). Vật liệu tạo ra được ứng dụng làm răng giả.

Tamaki Wada, Kuniaki Inui và Tadashi Uragami (J Appl Polym Sci 101, 2006, 2051–2056) đã chế tạo và đánh giá các tính chất của vật liệu compozit lai vô cơ – hữu cơ trên cơ sở nhựa acrylic nhũ tương, keo silic dioxit (kích thước nhỏ hơn 100 nm) và nhũ tương nhựa acrylic lai ghép silan hữu cơ (organic silane hybridized acrylic resin emulsion). Góc tiếp xúc của màng compozit thu được từ nhũ tương nhựa acrylic lai ghép silan hữu cơ thấp hơn so với màng thu được từ nhựa acrylic nhũ tương. Các màng có chứa keo silic dioxit có góc tiếp xúc thấp hơn so với các màng không chứa keo silic dioxit. Quan sát hình thái cấu trúc (SEM/TEM) cho thấy các hạt keo silic dioxit có bị kết tụ trong màng.

Có thể thấy, các nghiên cứu về lớp phủ phản xạ nhiệt hiện nay chủ yếu tập trung nghiên cứu trên đối tượng nhựa acrylic nhũ tương kết hợp với một số phụ gia nano như silic dioxit, hạt thủy tinh vi cầu rỗng, TiO_2 ,... và phụ gia kháng khuẩn như ZnO , nano bạc,... Tuy nhiên các lớp phủ này tương đối mềm, chịu va đập kém, nên việc phát triển

các hệ sơn phủ lai vô cơ – hữu cơ để có thể cải thiện được tính chất cơ lý của màng, đồng thời kết hợp thêm các hạt nano và các chất kháng khuẩn để cải thiện khả năng phản xạ nhiệt, bền mài mòn và tăng khả năng kháng khuẩn là rất cần thiết để mở rộng ứng dụng của lớp phủ bảo vệ cho các công trình xây dựng công nghiệp và dân dụng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, bằng cách kết hợp nền polymer acrylic nhũ tương (phần hữu cơ) với keo silic dioxit (phần vô cơ), hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ, hạt micro TiO_2 , phụ gia kháng khuẩn, nước và các phụ gia khác cho hệ sơn nước. Sáng chế đã phát triển được hệ sơn phủ có khả năng chống nóng, bền mài mòn và kháng khuẩn. Theo đó, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hệ sơn phủ lai hữu cơ - vô cơ và hệ sơn thu được từ phương pháp này có khả năng chống nóng, bền mài mòn và kháng khuẩn.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hệ sơn phủ lai hữu cơ – vô cơ, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a) chuẩn bị nguyên liệu bằng cách thu nhận các thành phần nhựa acrylic nhũ tương, keo silic dioxit, hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ, hạt micro TiO_2 , phụ gia kháng khuẩn, các phụ gia cho sơn và nước theo tỷ lệ % khối lượng sau:

Nhựa acrylic nhũ tương:	52-56
Keo silic dioxit:	8-10
Hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ:	0,5-1
Hạt micro TiO_2 :	19-24
Phụ gia hỗ trợ phân tán:	0,6-0,7
Phụ gia phá bọt:	0,2-0,3
Phụ gia kháng khuẩn:	0,3-0,5
Phụ gia hỗ trợ tạo màng:	0,2-0,4
Polyetylen glycol:	1,6-2
Phụ gia điều chỉnh pH:	0,2-0,4
Phụ gia làm đặc:	0,2-0,5
Nước:	10-14

b) cho phụ gia hỗ trợ phân tán, phụ gia phá bọt vào nước và khuấy ở tốc độ 400 vòng/phút, tiếp theo cho hạt micro TiO_2 , hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ vào, tăng

tốc độ khuấy lên 800 vòng/phút, khuấy liên tục trong 25 phút, sau đó đem rung siêu âm bằng máy siêu âm đầu dò Branson Sonifier D450 trong 5 phút;

c) thêm nhựa, keo silic dioxit và các phụ gia khác vào hỗn hợp chế tạo ở bước b), khuấy hỗn hợp ở tốc độ 600 vòng/phút trong 10 phút, thu được hệ sơn đồng nhất;

d) đổ hệ sơn thu được ở bước c) vào trong thùng kín và bảo quản ở nhiệt độ phòng.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến hệ sơn phủ được sản xuất bằng phương pháp theo điểm 1, trong đó hệ sơn này bao gồm các thành phần theo tỷ lệ % khối lượng sau:

Nhựa acrylic nhũ tương:	52-56
Keo silic dioxit:	8-10
Hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ:	0,5-1
Hạt micro TiO_2 :	19-24
Phụ gia hỗ trợ phân tán:	0,6-0,7
Phụ gia phá bọt:	0,2-0,3
Phụ gia kháng khuẩn:	0,3-0,5
Phụ gia hỗ trợ tạo màng:	0,2-0,4
Polyetylen glycol:	1,6-2
Phụ gia điều chỉnh pH:	0,2-0,4
Phụ gia làm đặc:	0,2-0,5
Nước:	10-14

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế được mô tả chi tiết với các phương án và các ví dụ thực hiện cụ thể, tuy nhiên, các phương án và các ví dụ này chỉ nhằm làm rõ bản chất của sáng chế chứ không nhằm mục đích hạn chế phạm vi yêu cầu bảo hộ của sáng chế.

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất sơn phủ lai hữu cơ – vô cơ, trong đó phương pháp này bao gồm các bước: a) chuẩn bị nguyên liệu; b) cho phụ gia hỗ trợ phân tán, phụ gia phá bọt vào nước và khuấy, tiếp theo cho hạt micro TiO_2 , hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ vào; c) thêm nhựa, keo silic dioxit và các phụ gia khác vào hỗn hợp chế tạo ở bước b); và d) đổ hệ sơn thu được ở bước c) vào trong thùng kín và bảo quản ở nhiệt độ phòng.

Trong bước chuẩn bị nguyên liệu, các thành phần bao gồm nhựa acrylic nhũ tương, keo silic dioxit, phụ gia sơn, phụ gia kháng khuẩn, hạt micro TiO_2 , hạt nano ZrO_2 được sử dụng là các sản phẩm thương mại có sẵn trên thị trường. Hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ được tạo ra từ quá trình biến tính các hạt nano ZrO_2 thương mại với silan hữu cơ trong dung dịch etanol có xúc tác amoniac.

Nhựa acrylic nhũ tương sử dụng theo sáng chế đóng vai trò làm phần hữu cơ của lớp phủ lai hữu cơ – vô cơ. Lượng acrylic nhũ tương được sử dụng trong hệ sơn theo sáng chế là từ 52 đến 56% theo khối lượng hệ sơn. Nếu lượng acrylic nhũ tương được sử dụng nhỏ hơn 52%, hệ sơn bị loãng, tạo màng phủ không đồng đều, tuy nhiên, nếu lượng acrylic nhũ tương lớn hơn 56%, cấu trúc màng thu được dễ bị nứt. Theo một phương án ưu tiên khác, nhựa acrylic nhũ tương có hàm lượng nhựa acrylic trong nhũ tương (hàm gốc) 48 -50 %. Theo một phương án ưu tiên khác nữa, nhựa acrylic nhũ tương là sản phẩm thương mại có tên R4152 được cung cấp bởi công ty Symthomer.

Keo silic dioxit được sử dụng theo sáng chế đóng vai trò làm phần vô cơ của lớp phủ lai hữu cơ – vô cơ. Keo silic dioxit thường được dùng để cải thiện khả năng bám dính, độ kháng nước, tăng độ cứng cho màng phủ. Lượng keo silic dioxit được sử dụng trong hệ sơn theo sáng chế là từ 8 đến 10 % theo khối lượng hệ sơn. Nếu lượng keo silic dioxit được sử dụng nhỏ hơn 8 %, màng phủ được tạo ra từ hệ sơn có độ cứng thấp, tuy nhiên, nếu lượng keo silic dioxit lớn hơn 10 %, màng phủ được tạo ra từ hệ sơn có cấu trúc kém đồng đều, dễ bị giòn, nứt. Theo một phương án ưu tiên khác, keo silic dioxit có hàm lượng huyền phù silic dioxit 30 % khối lượng trong nước và pH của hỗn hợp keo silic dioxit từ 8,6-9,3. Theo một phương án ưu tiên khác nữa, keo silic dioxit có diện tích bề mặt riêng từ 198-250 m^2/g .

Hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ được tạo ra từ quá trình biến tính các hạt nano ZrO_2 thương mại với các silan hữu cơ. Hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ được sử dụng trong sáng chế đóng vai trò phụ gia cải thiện tính chất cơ học và khả năng phản xạ nhiệt cho lớp phủ được tạo ra từ hệ sơn theo sáng chế. Lượng hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ được sử dụng theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1 % khối lượng hệ sơn. Nếu lượng hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ sử dụng nhỏ hơn 0,5 % hay lớn hơn 1 %, thì hệ sơn thu được kém đồng đều. Theo một phương án ưu tiên khác, hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ được tạo ra từ quá trình biến tính các hạt nano ZrO_2 thương mại với silan 3-(trimetoxysilyl)propyl metacrylat (TMSPM) trong dung dịch

etanol có xúc tác amoniac. Theo một phương án ưu tiên khác nữa, hạt ZrO_2 được biến tính hữu cơ với tỷ lệ khối lượng nano ZrO_2 : TMSPM là 100 : 3. Theo một phương án ưu tiên khác nữa, hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ có kích thước hạt trung bình 50-100 nm.

Hạt micro TiO_2 được sử dụng theo sáng chế có vai trò cải thiện độ bền mài mòn, phản xạ bức xạ mặt trời và độ cứng cho lớp phủ tạo ra từ hệ sơn. Lượng hạt micro TiO_2 được sử dụng theo sáng chế nằm trong khoảng từ 19 đến 24 % khối lượng hệ sơn. Nếu lượng hạt micro TiO_2 sử dụng nhỏ hơn 19 % hay lớn hơn 24 %, thì hệ sơn thu được kém đồng đều, màng phủ được tạo ra từ hệ sơn dễ nứt vỡ, khả năng phản xạ bức xạ mặt trời kém. Theo một phương án ưu tiên khác, hạt micro TiO_2 có kích thước hạt nhỏ hơn 1 μm .

Phụ gia kháng khuẩn được sử dụng trong hệ sơn vì thành phần sơn nước chứa chất lưu biến là các dẫn xuất xenluloza nên dễ bị vi khuẩn tấn công, gây ra hiện tượng sơn bị thối, giảm pH. Lượng phụ gia kháng khuẩn được sử dụng trong sáng chế nằm trong khoảng 0,3-0,5 % khối lượng hệ sơn. Theo một phương án ưu tiên khác, phụ gia kháng khuẩn được sử dụng cho sáng chế là rocima 363 biocide ((hỗn hợp của titan dioxit, carbendazim, diuron và dẫn xuất của 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on, trong đó diuron: $10,0 \leq \text{hàm lượng} \leq 20,0$ %; carbendazim: $1,0 \leq \text{hàm lượng} \leq 10,0$ %; dẫn xuất của 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on: $1,0 \leq \text{hàm lượng} \leq 10,0$ %, titan dioxit: $1,0 \leq \text{hàm lượng} \leq 10,0$) hoặc rocima 623 biocide (Chlormethyl-/methyisothiazolon và formaldehyt, trong đó tỷ trọng: $1,029 \pm 0,01$ g/ml; chiết suất $1,343 \pm 0,005$; Độ nhớt: phễu η tại $20^\circ C$ 1-5 mPa.s, giá trị độ pH: 3-6).

Các phụ gia sơn như phụ gia hỗ trợ phân tán, phụ gia phá bọt, phụ gia hỗ trợ tạo màng, phụ gia điều chỉnh pH, polyetylen glycol, phụ gia làm đặc được sử dụng trong sáng chế với các vai trò khác nhau. Phụ gia hỗ trợ phân tán là các chất hoạt động bề mặt không phân cực có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt và dẫn đến tăng áp suất phân bố để quá trình thấm ướt các hạt bột màu (fillers) xảy ra nhanh hơn và dễ đi vào môi trường phân tán. Nhưng các phụ gia phân tán sử dụng nhiều lại ảnh hưởng đến tính chất của màng sơn: giảm độ bóng, khuynh hướng tạo bọt... Phụ gia phá bọt được sử dụng vì trong quá trình khuấy trộn sơn tạo nên rất nhiều bọt khí, và các bọt khí này ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng màng sơn, khi lăn sơn mà bọt khí trên màng sơn ướt vỡ hay chậm vỡ sẽ tạo các khuyết tật trên bề mặt. Phụ gia hỗ trợ tạo màng được sử dụng vì

trong dung dịch sơn các phân tử nhựa, bột màu phân bố đều với nhau, khi sơn phủ chúng nằm sát nhau tạo thành lớp mỏng bám chắc vào vật liệu cần bảo vệ, tuy nhiên, quá trình tạo màng diễn ra nhờ sự liên kết tạo màng của các hạt nhựa trong sơn và mỗi loại nhựa lại chỉ có giới hạn tạo màng khác nhau. Với một loại nhựa nhất định nếu ta kéo màng ở nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ tới hạn thì màng sẽ không hình thành, chúng chỉ tạo ra một lớp bột không dính kết dính với nhau được. Để mở rộng giới hạn cho nhựa người ta thường dùng chất hỗ trợ tạo màng. Polyetylen glycol được sử dụng vì trong quá trình sử dụng sơn, bề mặt sơn tiếp xúc trực tiếp với khí quyển rất dễ trở nên khô, đặc, làm sai lệch độ nhớt tiêu chuẩn của sơn làm khó khăn cho quá trình thi công sơn, làm giảm thời gian sống của sơn. Để khắc phục người ta cho polyetylen glycol vào để làm chậm thời gian khô của sơn, khi có polyetylen glycol thì màng sơn ướt rất linh động, các hạt nhựa dễ dàng san đều trên bề mặt vật liệu cần sơn. Phụ gia điều chỉnh pH được sử dụng để điều chỉnh pH của hệ sơn có $\text{pH} \geq 8$. Phụ gia làm đặc được sử dụng để điều chỉnh độ nhớt của sơn, người ta sử dụng chất làm đặc, chất làm đặc có khả năng liên kết các hạt nhựa và các hạt màu thành mạng lưới phân tán lơ lửng trong môi trường nước. Tuy nhiên khi sử dụng nhiều thì có thể tạo váng khi bảo quản hoặc dễ tạo bột cho sơn. Theo các phương án được ưu tiên, phụ gia hỗ trợ phân tán được sử dụng trong sáng chế là 5040 hoặc triton X405 ((hỗn hợp của polyetylen glycol octylphenyl ete $> 69\%$ và poly(etylen oxit) $< 5\%$) hoặc kết hợp cả hai; phụ gia phá bọt được sử dụng trong sáng chế là sanopco 1360 (phụ gia phá bọt không silicon trên cơ sở kết hợp của dầu khoáng, polyete và sáp polyetylen); phụ gia hỗ trợ tạo màng được sử dụng trong sáng chế là texanol; phụ gia điều chỉnh pH được sử dụng trong sáng chế là fala-C28 (dung dịch 5% của 2-amino-2-metyl-1-propanol trong nước); phụ gia làm đặc được sử dụng trong sáng chế là primal 1020 PR (phụ gia không ion, không dung môi trên cơ sở etylen oxit urethan biến tính).

Nước được sử dụng cho hệ sơn có thể là nước sạch, nước cất 1 lần, nước đề ion hóa, nước cất 2 lần, nước RO. Theo sáng chế, lượng nước được sử dụng trong hệ sơn từ 10 đến 14 % khối lượng hệ sơn. Nếu lượng nước cất nhỏ hơn 10% khối lượng hệ sơn thì hệ sơn bị đặc, không đảm bảo tính chất đồng đều của màng sơn, ngược lại, nếu lượng nước cất lớn hơn 14% khối lượng, hệ sơn bị loãng, sơn lâu khô hơn và không đảm bảo độ bám dính của màng sơn. Theo các phương án ưu tiên, nước được sử dụng theo sáng chế tốt nhất là nước cất 1 lần.

Theo đó, các thành phần nhựa acrylic nhũ tương, keo silic dioxit, hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ, hạt micro TiO_2 , phụ gia kháng khuẩn, nước và các phụ gia khác cho hệ sơn nước theo tỷ lệ % khối lượng sau

Nhựa acrylic nhũ tương:	52-56
Keo silic dioxit:	8-10
Hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ:	0,5-1
Hạt micro TiO_2 :	19-24
Phụ gia hỗ trợ phân tán:	0,6-0,7
Phụ gia phá bọt:	0,2-0,3
Phụ gia kháng khuẩn:	0,3-0,5
Phụ gia hỗ trợ tạo màng:	0,2-0,4
Polyetylen glycol:	1,6-2
Phụ gia điều chỉnh pH:	0,2-0,4
Phụ gia làm đặc:	0,2-0,5
Nước:	10-14

Trong bước b) của phương pháp sản xuất hệ sơn theo sáng chế, quá trình cho các chất phụ gia và các hạt nano, micro vào nước này cần tiến hành khuấy liên tục để đảm bảo phụ gia và các hạt nano, micro được phân tán tốt vào trong nước và không bị vón cục.

Trong bước c) của phương pháp sản xuất hệ sơn theo sáng chế, quá trình cho nhựa, keo silic dioxit và các phụ gia khác vào hỗn hợp chế tạo ở bước b) cũng cần tiến hành khuấy liên tục để thu được hệ sơn đồng nhất.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến hệ sơn được sản xuất theo phương pháp của sáng chế, trong đó hệ sơn này bao gồm các thành phần theo tỷ lệ % khối lượng sau:

Nhựa acrylic nhũ tương:	52-56
Keo silic dioxit:	8-10
Hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ:	0,5-1
Hạt micro TiO_2 :	19-24
Phụ gia hỗ trợ phân tán:	0,6-0,7
Phụ gia phá bọt:	0,2-0,3
Phụ gia kháng khuẩn:	0,3-0,5

Phụ gia hỗ trợ tạo màng:	0,2-0,4
Polyetylen glycol:	1,6-2
Phụ gia điều chỉnh pH:	0,2-0,4
Phụ gia làm đặc:	0,2-0,5
Nước:	10-14

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề cập đến quá trình tạo màng phủ từ hệ sơn thu được của sáng chế trên nền kính bằng khung gạt chiều dày Erichsen Film Applicator (model 360) ở chiều dày màng ướt 120 μm trên kính. Màng phủ có khả năng bảo vệ vật liệu nền, có khả năng phản xạ bức xạ mặt trời tốt, bền mài mòn và kháng khuẩn, thích hợp để ứng dụng trong các công trình xây dựng công nghiệp và dân dụng.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề cập đến quy trình biến tính các hạt nano ZrO_2 bằng silan 3-(trimetoxysilyl)propyl metacrylat (TMSPM), trong đó quy trình này bao gồm các bước thủy phân silan TMSPM trong dung dịch etanol có mặt amoniac với vai trò xúc tác ở 50°C trong 60 phút, tiếp theo đưa các hạt nano ZrO_2 vào dung dịch silan đã thủy phân và tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 2 giờ ở 50°C, sau đó li tâm, rửa bằng etanol và sấy trong tủ sấy chân không ở 80°C trong 4 giờ để thu được hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ. Nhờ quá trình biến tính, các hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ có thể phân tán tốt hơn vào nhựa acrylic nhũ tương.

Trong quy trình này, lượng silan TMSPM được sử dụng để biến tính là 3 % so với lượng hạt nano sử dụng. Nếu sử dụng hàm lượng silan thấp hơn hoặc cao hơn 3 %, hạt nano phân tán không đều vào trong hệ sơn làm giảm tính chất của hệ sơn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn nữa thông qua các ví dụ cụ thể minh họa cho sáng chế. Do đó sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ 1. Biến tính các hạt nano ZrO_2 với silan 3-(trimetoxysilyl)propyl metacrylat (TMSPM)

Để biến tính hạt nano ZrO_2 , đầu tiên silan 3-(trimetoxysilyl)propyl metacrylat (TMSPM) được thủy phân trong dung môi etanol có mặt amoniac ở 50°C trong 60 phút để thu được các silanol. Sau đó, hạt nano ZrO_2 được thêm vào dung dịch trên. Tỷ lệ khối lượng hạt nano ZrO_2 : TMSPM: etanol: amoniac là 5: 0,15: 100: 1 (g/g/g/g). Tiếp tục khuấy dung dịch trong 2 giờ ở 50°C, sau đó li tâm, rửa bằng etanol và sấy trong tủ sấy chân không ở 80°C trong 4 giờ để thu được hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ.

Ví dụ 2. Sản xuất hệ sơn phủ lai hữu cơ – vô cơ

03 hệ sơn phủ lai hữu cơ – vô cơ với thành phần và lượng theo tỷ lệ cụ thể như được mô tả trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1. Hệ sơn và thành phần tương ứng

Thành phần	Hệ sơn 1	Hệ sơn 2	Hệ sơn 3
Nhựa acrylic nhũ tương	54,17	53,33	52,52
Keo silic dioxit	8,94	8,00	9,45
ZrO ₂ biến tính hữu cơ	0,54	0,48	0,68
TiO ₂	21,67	22,67	23,11
Phụ gia hỗ trợ phân tán	0,65	0,64	0,63
Phụ gia phá bọt	0,22	0,21	0,21
phụ gia kháng khuẩn	0,38	0,37	0,37
Phụ gia hỗ trợ tạo màng	0,22	0,21	0,21
Polyetylen glycol	1,95	1,92	1,89
Phụ gia điều chỉnh pH	0,22	0,21	0,21
Phụ gia làm đặc	0,22	0,21	0,21
Nước	10,82	11,75	10,51

Cần lưu ý là các hệ sơn được chế tạo bằng cách xử lý các thành phần nêu trên theo phương pháp tạo ra hệ sơn như được mô tả trên đây. Ngoài ra, cần lưu ý rằng, các hệ sơn khác cũng có thể được tạo ra một cách dễ dàng bằng cách điều chỉnh tỷ lệ các thành phần theo khoảng tỷ lệ về thành phần như được mô tả trên đây theo sáng chế.

Ví dụ 3. Sản xuất màng phủ từ hệ sơn trên nền kính

Màng được tạo ra từ hệ sơn thu được của sáng chế bằng khung gạt chiều dày Erichsen Film Applicator (model 360) ở chiều dày màng ướt 120 µm trên kính. Màng thu được được bảo quản ở nhiệt độ phòng.

Ví dụ 4. Đánh giá đặc trưng, tính chất của hệ sơn thu được

Các lớp phủ được tạo ra từ hệ sơn thu được trên đây được xác định đặc trưng và tính chất so với hệ sơn đối chứng. Kết quả được thể hiện trong Bảng 2 dưới đây.

Bảng 2. Đặc trưng, tính chất của lớp phủ được tạo ra từ hệ sơn thu được

TT	Đặc trưng, tính chất	03 hệ sơn theo sáng chế	Hệ sơn đối chứng*
1	Hệ số phản xạ bức xạ mặt trời (theo tiêu chuẩn ASTM E903-12) (%)	89,8 – 92,4	86,8
2	Độ bền mài mòn (theo tiêu chuẩn ASTM D968-15) L/mil	230,77 – 333,33	-
3	Thời gian khô bề mặt (ISO 9117-1:2009)	30 phút	-
4	Độ bền nước (TCVN 10517-2:2014/ISO 2812-2:2007)	Sau 480 giờ màng sơn không có thay đổi về ngoại quan	-
5	Độ bền kiềm (TCVN 8653-3:2012)	Sau 240 giờ màng sơn không có thay đổi về ngoại quan	-
6	Độ bền chu kỳ nóng lạnh (TCVN 8653-5:2012)	Sau 50 chu kỳ màng sơn không có thay đổi về ngoại quan	-
7	Độ ổn định ở nhiệt độ thấp (-5°C) (TCVN 8653-1:2012)	Không bị biến đổi	-
8	Hoạt tính kháng khuẩn (TCVN 9064-2012): Tỷ lệ (%) diệt khuẩn sau 24 giờ		
	- Escherichia coli (E. coli)	99,990	-
	- S.Aureus ATCC® 25923TM	99,998	-

(*) Hệ sơn theo sáng chế EP 3 006 513 B1

Có thể thấy rằng, các hệ sơn theo sáng chế có khả năng phản xạ bức xạ mặt trời tốt hơn so với hệ sơn đối chứng. Ngoài ra, hệ sơn theo sáng chế cũng có các đặc trưng, tính chất như độ bền mài mòn, thời gian khô bề mặt, độ bền nước, độ bền kiềm, độ bền chu kỳ nóng lạnh, độ ổn định ở nhiệt độ thấp và khả năng kháng khuẩn mà hệ sơn đối chứng không có. Các đặc trưng, tính chất của hệ sơn theo sáng chế đều rất tốt, đặc biệt là khả năng kháng khuẩn, bền mài mòn và phản xạ bức xạ mặt trời. Đây là các yếu tố mong đợi và cần thiết đối với hệ sơn để tạo ra ứng dụng hiệu quả trong thực tế.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Hệ sơn chứa các thành phần cụ thể theo sáng chế là hoàn toàn mới và thực sự có khả năng phản xạ bức xạ mặt trời, bền mài mòn và kháng khuẩn. Hiện nay, tại Việt Nam chưa có bất kỳ công trình khoa học/nghiên cứu và sáng chế nào bộc lộ hệ sơn chứa các thành phần cụ thể theo sáng chế.

Giải pháp theo sáng chế đã giải quyết được bản chất của vấn đề, cả về tính thực tiễn và học thuật. Cụ thể hơn, hệ sơn này có hệ số phản xạ bức xạ mặt trời 89,8% - 92,4%, độ bền mài mòn 230,77 – 333,33 L/mil, có khả năng diệt khuẩn mạnh với vi khuẩn gram âm (E.Coli) và gram dương (S.Aureus). Hệ sơn và phương pháp tạo ra hệ sơn này còn phù hợp với điều kiện chế tạo, có thể áp dụng ở quy mô công nghiệp và ứng dụng tại Việt Nam.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hệ sơn phủ lai hữu cơ - vô cơ, trong đó hệ sơn này bao gồm các thành phần theo tỷ lệ % khối lượng sau:

thành phần	% khối lượng
nhựa acrylic nhũ tương	52,52
keo silic dioxit	9,45
ZrO ₂ biến tính hữu cơ	0,68
TiO ₂	23,11
phụ gia hỗ trợ phân tán	0,63
phụ gia phá bọt	0,21
phụ gia kháng khuẩn	0,37
phụ gia hỗ trợ tạo màng	0,21
polyetylen glycol	1,89
phụ gia điều chỉnh pH	0,21
phụ gia làm đặc	0,21
nước	10,51

trong đó:

nhựa acrylic nhũ tương có hàm lượng nhựa acrylic trong nhũ tương 48 đến 50% khối lượng;

keo silic dioxit có hàm lượng huyền phù silic dioxit 30% khối lượng trong nước và pH của hỗn hợp keo silic dioxit từ 8,6 đến 9,3;

keo silic dioxit có diện tích bề mặt riêng từ 198 đến 250 m²/g;

ZrO₂ biến tính hữu cơ là hạt nano ZrO₂ thương mại được biến tính với silan 3-(trimetoxysilyl)propyl metacrylat (TMSPM), tỷ lệ khối lượng nano ZrO₂/TMSPM là 100/3;

hạt ZrO₂ được biến tính hữu cơ có kích thước hạt trung bình từ 50 đến 100 nm;

TiO₂ là TiO₂ dạng hạt micro có kích thước hạt nhỏ hơn 1 μm;

phụ gia kháng khuẩn là rocima 363 biocide;

phụ gia hỗ trợ phân tán là triton X405;

phụ gia phá bọt là sanopco 1360;

phụ gia hỗ trợ tạo màng là texanol;

phụ gia điều chỉnh pH là fala-C28;

phụ gia làm đặc là primal 1020 PR.

2. Phương pháp sản xuất hệ sơn phủ lai hữu cơ - vô cơ theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a) chuẩn bị nguyên liệu bằng cách thu nhận các thành phần nhựa acrylic nhũ tương, keo silic dioxit, hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ, hạt micro TiO_2 , phụ gia kháng khuẩn, các phụ gia cho sơn và nước theo tỷ lệ % khối lượng sau:

thành phần	% khối lượng
nhựa acrylic nhũ tương	52,52
keo silic dioxit	9,45
ZrO_2 biến tính hữu cơ	0,68
TiO_2	23,11
phụ gia hỗ trợ phân tán	0,63
phụ gia phá bọt	0,21
phụ gia kháng khuẩn	0,37
phụ gia hỗ trợ tạo màng	0,21
polyetylen glycol	1,89
phụ gia điều chỉnh pH	0,21
phụ gia làm đặc	0,21
nước	10,51

b) cho phụ gia hỗ trợ phân tán, phụ gia phá bọt vào nước và khuấy ở tốc độ 400 vòng/phút, tiếp theo cho hạt micro TiO_2 , hạt nano ZrO_2 được biến tính hữu cơ vào, tăng tốc độ khuấy lên 800 vòng/phút, khuấy liên tục trong 25 phút, sau đó đem rung siêu âm trong 5 phút;

c) thêm nhựa, keo silic dioxit và các phụ gia khác vào hỗn hợp chế tạo ở bước b), khuấy hỗn hợp ở tốc độ 600 vòng/phút trong 10 phút, thu được hệ sơn đồng nhất;

d) đổ hệ sơn thu được ở bước c) vào trong thùng kín và bảo quản ở nhiệt độ phòng;

trong đó:

nhựa acrylic nhũ tương có hàm lượng nhựa acrylic trong nhũ tương 48 đến 50% khối lượng;

keo silic dioxit có hàm lượng huyền phù silic dioxit 30 phần khối lượng trong nước và pH của hỗn hợp keo silic dioxit từ 8,6 đến 9,3;

keo silic dioxid có diện tích bề mặt riêng từ 198 đến 250 m²/g;

ZrO₂ biến tính hữu cơ là hạt nano ZrO₂ thương mại được biến tính với silan 3-(trimetoxysilyl)propyl metacrylat (TMSPM), tỷ lệ khối lượng nano ZrO₂/TMSPM là 100/3;

hạt ZrO₂ được biến tính hữu cơ có kích thước hạt trung bình từ 50 đến 100 nm;

TiO₂ là TiO₂ dạng hạt micro có kích thước hạt nhỏ hơn 1 µm;

phụ gia kháng khuẩn là rocima 363 biocide hoặc rocima 623 biocide;

phụ gia hỗ trợ phân tán là triton X405;

phụ gia phá bọt là sanopco 1360;

phụ gia hỗ trợ tạo màng là texanol;

phụ gia điều chỉnh pH là fala-C28;

phụ gia làm đặc là primal 1020 PR.