



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0037828

(51)⁷ C09D 133/06; C09D 4/06; C09D 133/02 (13) B

-
- (21) 1-2019-05434 (22) 03/04/2018
(86) PCT/EP2018/058480 03/04/2018 (87) WO 2018/185094 A1 11/10/2018
(30) 62/483,007 07/04/2017 US; 17171373.8 16/05/2017 EP
(45) 25/12/2023 429 (43) 08/11/2022 382A
(73) AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V. (NL)
Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, the Netherlands
(72) WOJTALEWICZ, Jennifer (US); POLYKARPOV, Alexander (US).
(74) Công ty TNHH Tư vấn sở hữu trí tuệ Việt (VIET IP CO.,LTD.)
-

(54) CHẾ PHẨM PHỦ CHỨA POLYME CÓ NHÓM CHỨC HYDROXYPHENYL VÀ POLYME LATEC, NỀN VÀ PHƯƠNG PHÁP TẠO RA NỀN ĐƯỢC PHỦ CHẾ PHẨM PHỦ NÀY

(57) Sáng chế đề xuất chế phẩm phủ bao gồm polyme có nhóm chức hydroxyphenyl, polyme latec, chất liên kết ngang, và một hoặc nhiều dung môi, và tùy ý có thêm chất phân tán, chất bôi trơn và/hoặc một hoặc nhiều chất màu. Sáng chế còn đề xuất nền và phương pháp tạo ra nền được phủ lớp chế phẩm phủ này. Trong một số phương án, chế phẩm có thể được sử dụng để phủ nền chẳng hạn như lon và bao bì khác dùng cho thực phẩm và đồ uống. Chế phẩm phủ theo sáng chế thể hiện các tính chất ẩm mùi thuận lợi.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến chế phẩm phủ chứa polyme có nhóm chức hydroxyphenyl, polyme latec, chất liên kết ngang, tùy chọn một hoặc nhiều dung môi, chất phân tán, chất bôi trơn và/hoặc một hoặc nhiều chất màu, các phương pháp điều chế các chế phẩm này, phương pháp tạo ra nền được phủ với các chế phẩm này, và nền được phủ các chế phẩm này, đặc biệt là nền kim loại.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chế phẩm phủ được sử dụng trên bề mặt nền bao bì thực phẩm và đồ uống để bảo vệ phần chứa bên trong bao bì, ví dụ, chống nhiễm bẩn thực phẩm hoặc đồ uống do phần chứa bên trong bao bì ăn mòn bao bì. Cần phải cẩn thận để tránh mất hương vị từ thực phẩm hoặc đồ uống vào nền. Mất mùi từ thực phẩm hoặc đồ uống vào nền, còn gọi là ám mùi, phát sinh từ sự di chuyển của các chất tạo hương dễ hóa hơi trong thực phẩm hoặc đồ uống được đóng gói vào lớp phủ bề mặt của nền bao bì.

Chế phẩm phủ được tạo thành từ nhựa epoxy đã và đang được sử dụng để phủ bao bì và vật chứa dùng cho thực phẩm và đồ uống. Mặc dù sức thuyết phục của bằng chứng khoa học được giải thích bởi các cơ quan an toàn thực phẩm lớn trên toàn cầu tại Mỹ, Canada, Châu Âu, và Nhật cho thấy nồng độ bisphenol A (BPA) mà người tiêu dùng tiếp nhiễm qua lớp phủ gốc epoxy thương phẩm hiện nay là an toàn, nhưng người tiêu dùng vẫn quan ngại về khả năng BPA di chuyển vào thực phẩm hoặc đồ uống, điều này khiến lớp phủ không chứa BPA hoặc bất kỳ chất gây rối loạn nội tiết nào khác được ưa thích hơn.

Do đó, có nhu cầu sản xuất chế phẩm phủ không chứa, hoặc cơ bản là không chứa, bisphenol A hoặc các bisphenol khác, và không ảnh hưởng đến mùi vị của thực phẩm hoặc đồ uống bên trong vật chứa được phủ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Chúng tôi đã ngạc nhiên phát hiện ra rằng chế phẩm phủ bao gồm polyme có nhóm chức hydroxyphenyl và polyme latec truyền các tính chất ám mùi thuận lợi,

trong khi vẫn tránh được các vật liệu gây bất lợi cho người tiêu dùng. Theo đó, sáng chế đề xuất chế phẩm phủ bao gồm polyme có nhóm chức hydroxyphenyl, polyme latec, chất liên kết ngang, và tùy chọn một hoặc nhiều dung môi, chất phân tán, chất bôi trơn và/hoặc một hoặc nhiều chất màu.

Sáng chế đề xuất phương án thay thế lớp phủ gốc epoxy, là phương án hầu như không chứa fomandehit, các bisphenol, isoxyanat, phtalat, và hợp chất cơ thiếc. Cụ thể là, chế phẩm theo sáng chế ưu tiên hơn là không chứa, hoặc hầu như không chứa bisphenol A (BPA) hoặc các bisphenol khác.

Sáng chế còn đề xuất chế phẩm phủ bao gồm polyme có nhóm chức hydroxyphenyl và polyme latec, trong đó khi chế phẩm phủ được phủ lên nền để tạo thành lớp phủ, polyme có nhóm chức hydroxyphenyl không được phân tán đồng nhất trong toàn thể lớp phủ.

Sáng chế còn đề xuất các phương pháp điều chế các chế phẩm nêu trên và các phương pháp tạo ra nền được phủ với các chế phẩm này, và nền được phủ với các chế phẩm này, đặc biệt là nền kim loại.

Các chế phẩm phủ theo sáng chế hữu dụng cho nhiều ứng dụng khác nhau, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở các lớp phủ dùng cho bao bì thực phẩm và đồ uống và dùng cho bao bì kim loại như lon khí dung, lon sơn và thùng chứa công nghiệp.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 thể hiện kết quả đặc tả độ sâu TOF-SIMS (khối phổ ion thứ cấp – thời gian bay, Time of flight – secondary ion mass spectrometry), của các bề mặt được phủ BPANI A1,

Fig. 2 thể hiện kết quả đặc tả độ sâu TOF-SIMS của các bề mặt được phủ CC-04.

Fig. 3 thể hiện so sánh kết quả đặc tả độ sâu TOF-SIMS của Epoxy, BPANI A1, và CC-04.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong phương án thứ nhất, sáng chế đề xuất chế phẩm phủ với lợi ích đáng ngạc nhiên của các tính chất ám mùi thuận lợi mà không sử dụng các bisphenol và vật liệu khác bất lợi với người tiêu dùng. Các chế phẩm theo sáng chế bao gồm polyme có

nhóm chức hydroxyphenyl, polyme latec, chất liên kết ngang, và tùy chọn một hoặc nhiều dung môi, chất phân tán, chất bôi trơn và/hoặc một hoặc nhiều chất màu. Từ khía cạnh khác, sáng chế đề xuất nền được phủ bao gồm ít nhất một lớp chế phẩm phủ. Từ khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra nền được phủ bao gồm phủ và đóng rắn chế phẩm lên bề mặt của nền.

Thuật ngữ “polyme có nhóm chức hydroxyphenyl” có nghĩa là polyme bất kỳ có các nhóm phenol. Thuật ngữ “polyme có nhóm chức hydroxyphenyl” cũng bao hàm các polyme có các nhóm phenol được chức hóa. Polyme có nhóm chức hydroxyphenyl có thể là polyme đồng nhất hoặc copolyme. Polyme có nhóm chức hydroxyphenyl được sử dụng trong các chế phẩm theo sáng chế có thể là loại một polyme hoặc loại kết hợp hai hoặc nhiều polyme hơn. Theo một cách tiếp cận, polyme có nhóm chức hydroxyphenyl của chế phẩm phủ không chứa nhựa resol phenol fomanđehit.

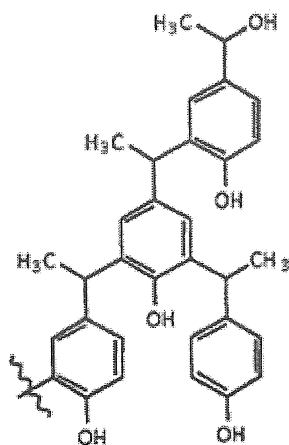
Polyme có nhóm chức hydroxyphenyl có thể được chức hóa với một hoặc nhiều nhóm chức. Ví dụ về các nhóm chức bao gồm: axetal, acrylat, metacrylat, anđehit, alkyl, alkoxy, amit, aryl, cacbamat, cacboxylat, halogen, hydroxyalkyl, hydroxyalkyl amit, oxazolin, azlacton, hydroxyl, isoxyanat, xeton, metacrylat, nitril, nitro, sulfua, sulfon, thiol, uretan, alkylvinyl, và vinyl.

Polyme có nhóm chức hydroxyphenyl có thể là polyme có nhóm chức catechol, Novolac, chẳng hạn như nhựa phenol Novolac, polyme có nhóm chức hydroxyphenyl với cấu trúc giống Novolac, hợp chất poly(hydroxyphenol), hoặc polyphenol.

Trong một số phương án nhất định, polyme có nhóm chức hydroxyphenyl là poly(hydroxystyren). Poly(hydroxystyren) có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Có thể thu được poly(hydroxystyren) mạch thẳng, ví dụ, bằng quá trình polyme hóa gốc tự do của hydroxystyren hoặc (các) dẫn xuất của nó. Cũng có thể thu được poly(hydroxystyren) mạch nhánh bằng cách polyme hóa gốc tự do từ hydroxystyren hoặc (các) dẫn xuất của nó hoặc bằng quá trình polyme hóa cation. Monome hydroxystyren được ưu tiên là 4-hydroxystyren, còn gọi là 4-vinylphenol. Tuy nhiên các hydroxystyren khác hoặc hỗn hợp của chúng cũng có thể được sử dụng làm (các) monome để thu được poly(hydroxystyren) phù hợp theo sáng chế. Poly(hydroxystyren) có thể bao gồm poly(hydroxystyren) mạch thẳng và/hoặc mạch nhánh. Trong một số phương án, poly(hydroxystyren) có thể là hỗn hợp phối trộn

poly(hydroxystyren) mạch thẳng và poly(hydroxystyren) mạch nhánh, trong khi trong các phương án khác, poly(hydroxystyren) có thể là cấu trúc polyme bao gồm poly(hydroxystyren) cả mạch thẳng lẫn mạch nhánh. Trong một phương án, poly(hydroxystyren) có cấu trúc giống Novolac. Poly(hydroxystyren) phù hợp, ví dụ, được bộc lộ trong bằng sáng chế EP1756191B1.

Trong một ví dụ của sáng chế, polyhydroxystyren mạch nhánh là polyme đồng nhất của 4-hydroxyphenylmethylcarbinol. Polyme của 4-hydroxyphenylmethylcarbinol chứa các bán phần mạch nhánh như được minh họa dưới đây. Oligome polyhydroxystyren như vậy có cấu trúc loại Novolak mặc dù nó không được sản xuất từ fomandehit.



Các polyme poly(hydroxystyren) điển hình có thể được sử dụng để điều chế các chế phẩm phủ theo sáng chế bao gồm PB5 (Hydrite Chemical Co. Brookfield WI), các dung dịch của poly(hydroxystyren) trong rượu bất kỳ, ví dụ như rượu metylic, rượu etylic, rượu butylic, rượu propylic, và rượu isopropylic, và PB5W (Hydrite Chemical Co., Brookfield, WI). Các polyme poly(hydroxystyren) có thể mua trên thị trường hoặc điều chế theo các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế (ví dụ, xem bằng sáng chế US số 5,554,719 và 7,566,752).

Polyme có nhóm chức hydroxyphenyl có thể có phân tử lượng trung bình số (M_n) khi đo bằng phương pháp GPC (Sắc ký Thẩm thấu Gen) là 300 Da, 500 Da, 700 Da, 900 Da, 1000 Da, 1200 Da, 1400 Da, 1600 Da, 1800 Da, 2000 Da, 2200 Da, 2400 Da, 2600 Da, 2800 Da, 3000 Da, 3200 Da, 3400 Da, 3600 Da, 3800 Da, 4000 Da, 4200 Da, 4400 Da, 4600 Da, 4800 Da, hoặc 5000 Da. Như được sử dụng ở đây, khi

một loạt giá trị cụ thể của một thông số được đưa ra (ví dụ phân tử lượng trung bình số của polyme có nhóm chức hydroxyphenyl trong chế phẩm phủ theo sáng chế), phạm vi giá trị bao gồm từng giá trị cũng như các khoảng giữa hai giá trị. Như vậy, ví dụ, M_n của polyme có nhóm chức hydroxyphenyl có thể là 1000 Da, hoặc lớn hơn, chẳng hạn như trong phạm vi từ 1000 đến 5000 Da. Trong một số phương án nhất định, polyme có nhóm chức hydroxyphenyl có thể có M_n từ 500 đến 3000 Da, 1000 đến 3000 Da, từ 2000 đến 4000 Da, từ 2000 đến 3000 Da, từ 2200 đến 2800 Da, hoặc từ 2400 đến 2800 Da, v.v. Theo một cách tiếp cận, M_n lớn hơn khoảng 2000 Da., chẳng hạn như lớn hơn khoảng 2500 Da. Trong một số phương án cụ thể, 15% hoặc thấp hơn, 14% hoặc thấp hơn, 13% hoặc thấp hơn, 12% hoặc thấp hơn, 11% hoặc thấp hơn, 10% hoặc thấp hơn, 9% hoặc thấp hơn, 8% hoặc thấp hơn, hoặc 7% hoặc thấp hơn của polyme có nhóm chức hydroxyphenyl có phân tử lượng dưới 1000 Da.

Theo một cách tiếp cận, polyme có nhóm chức hydroxyphenyl có thể có khả năng đa phân tán từ khoảng 1 đến khoảng 3, từ khoảng 1 đến khoảng 2,5, hoặc từ khoảng 1 đến khoảng 2.

Polyme có nhóm chức hydroxyphenyl có thể có mặt trong các chế phẩm phủ theo sáng chế với tỉ lệ 0,1%, 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, hoặc 10% khối lượng chế phẩm phủ, hoặc các phạm vi giữa bất kỳ hai trong số các giá trị đó. Ví dụ, polyme có nhóm chức hydroxyphenyl có thể có mặt trong các chế phẩm phủ với tỉ lệ 0,1-10% khối lượng, 1%-10% khối lượng chế phẩm phủ, 2%-8% khối lượng, 1%-5% khối lượng, 1%-3% khối lượng, hoặc 1%-2% khối lượng chế phẩm phủ.

Polyme latec được sử dụng trong các chế phẩm phủ theo sáng chế có thể là polyme đồng nhất hoặc có thể là copolyme. Polyme latec được sử dụng trong các chế phẩm theo sáng chế cũng có thể là chỉ một polyme đồng nhất, một copolyme, hỗn hợp hai polyme đồng nhất hoặc nhiều hơn, hỗn hợp hai copolyme hoặc nhiều hơn, hoặc hỗn hợp một hoặc nhiều polyme đồng nhất với một hoặc nhiều copolyme.

Polyme latec ở đây có nghĩa là polyme có khả năng tạo thành thể phân tán trong nước (latec). Polyme được sử dụng trong sáng chế ưu tiên hơn là polyme cộng được tạo thành từ các monome chưa bão hòa etylen. Trong một số phương án, polyme latec là polyme latec (met)acrylic hoặc styren (met)acrylic. Ưu tiên hơn là polyme là polyme (met)acrylic.

Polyme (met)acrylic được ưu tiên tạo thành từ các polyme sau đây: axit acrylic và metacrylic và este của chúng, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, axit acrylic, axit metacrylic (MAA), metyl metacrylat (MMA), butyl acrylat (BA), hydroxypropyl metacrylat (HPMA), allyl metacrylat (AMA), etylen glycol đimetylacrylat (EGDMA), cyclohexyl metacrylat (CHMA), n-butyl metacrylat (nBMA), glycidyl metacrylat (GMA), benzyl metacrylat (BMA), 1,3-butandiol đimetylacrylat (BDDMA), glycerin đimetylacrylat (GDMA), và isobornyl metacrylat (IBOMA).

Ưu tiên hơn là sử dụng polyme dưới dạng thể phân tán trong nước (latec), trong đó polyme được điều chế bằng phương pháp polyme nhũ tương. Thông thường, quy trình như vậy bao gồm quá trình polyme hóa cộng của các monome chưa bão hòa etylen hầu như không hòa trộn được với nước bằng cách sử dụng trong nước chất khơi mào polyme hòa tan trong nước. Khi nâng nhiệt độ, quá trình polyme hóa diễn ra trong pha nước, sinh ra polyme hầu như không tan trong nước và sản phẩm này, khi quá trình polyme tiếp diễn, tăng phân tử lượng đến khi hoàn toàn không tan trong nước và do đó kết tủa tạo thành hạt. Để làm cho polyme như vậy ở thể phân tán ổn định, người ta đã biết rằng là cần có chất hoạt động bề mặt tan trong nước để nhũ hóa các monome sẽ được polyme hóa và sau đó ổn định hạt polyme thu được khi chúng tạo thành, nếu không thì hạt polyme sẽ tạo thành các khối kết tụ thô không thể chuyển thành sản phẩm hữu dụng.

Trong một số phương án, polyme latec được sử dụng dưới dạng latec nanogel. Các nanogel như vậy được mô tả, ví dụ, trong EP 1325088B1 và US 6,646,041, nội dung của các tài liệu này được tích hợp vào bản mô tả này bằng cách tham chiếu. Các latec nanogel cho phép tạo thành các thể phân tán trong nước ổn định, có khả năng kháng nước cao của các hạt polyme cộng được tạo ra mà không cần sử dụng chất hoạt động bề mặt. Đạt được điều này bằng cách sử dụng copolyme dung dịch ổn định hóa chứa những lượng của các loại liên kết ngang cao hơn đáng kể so với đề nghị trước đây. Copolyme dung dịch, như copolyme acrylic, khi được sử dụng làm chất ổn định hóa duy nhất, có thể đóng vai trò thay thế chất hoạt động bề mặt trong quá trình polyme nhũ tương. Do đó, trong một số phương pháp tiếp cận, latec là thể phân tán trong nước chứa hạt của polyme cộng của monome chưa bão hòa etylen; và copolyme dung dịch ổn định hóa bao gồm các loại chứa axit yếu và loại liên kết ngang.

Trong một số phương pháp tiếp cận, latec nanogel bao gồm copolyme acrylic, được điều chế qua quá trình polyme hóa dung dịch, chứa monome hoàn toàn không tan trong nước và do đó đề xuất cách để kết hợp các monome như vậy vào latec. Vì axit metacrylic chỉ có mặt trong thành phần nanogel, và chất khơi mào không ion được sử dụng cho giai đoạn polyme nhũ tương, latec tạo thành nên chứa nồng độ thấp hơn của polyme dung dịch phân tử lượng thấp. Điều này sẽ giảm các chất có thể trích ly và có thể cải thiện khả năng chống mờ của màng sơn thành phẩm. Thông thường, hạt nanogel có kích thước nằm trong phạm vi từ 50 đến 100nm.

Người thông thạo trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế sẽ hiểu rằng việc kết hợp các monome và tỉ lệ của chúng có thể được điều chỉnh để tạo thành các polyme latec có các tính chất khác nhau, bao gồm nhiệt độ chuyển pha thủy tinh (T_g), để có thể có những biến đổi về độ dẻo, độ cứng, độ bám dính, kích thước hạt, khả năng chống mờ màng sơn, khả năng phát huỳnh quang, khả năng chịu mài mòn, v.v. cho các ứng dụng khác nhau. Trong một số ví dụ, polyme latec của chế phẩm phủ được bộc lộ ở đây có T_g Fox thấp hơn 100°C, thấp hơn 90°C, thấp hơn 80°C, thấp hơn 70°C, thấp hơn 60°C, thấp hơn 50°C, thấp hơn 40°C, thấp hơn 30°C, thấp hơn 20°C, thấp hơn 10°C, thấp hơn 5°C, thấp hơn 0°C, thấp hơn -10°C, hoặc thấp hơn -20°C. Trong một số ví dụ, polyme latec của chế phẩm phủ có T_g Fox cao hơn -20°C, cao hơn -10°C, cao hơn 0°C, cao hơn 5°C, cao hơn 10°C, cao hơn 20°C, cao hơn 30°C, cao hơn 40°C, cao hơn 50°C, cao hơn 60°C, cao hơn 70°C, cao hơn 80°C, cao hơn 90°C, hoặc cao hơn 100°C. Polyme latec cũng có thể có T_g trong phạm vi giữa giá trị bất kỳ trong các giá trị được đề cập trên đây, ví dụ, T_g giữa -20°C và 5°C, giữa 20°C và 60°C, giữa 10°C và 100°C, v.v. Trong một số phương pháp tiếp cận, các latec có T_g thấp như các loại có T_g từ 50°C đến -18°C và có T_g Fox là 3,7°C hoặc thấp hơn, và của cùng monome tạo thành polyme nanogel latec, có thể được sử dụng kết hợp với polyme nanogel latec để cải thiện độ đàn hồi của lớp phủ hoàn tất.

Polyme latec có thể có mặt trong các chế phẩm phủ theo sáng chế với tỉ lệ 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, hoặc 80%, tính theo khối lượng của chế phẩm phủ, hoặc các khoảng giữa hai trong số bất kỳ các giá trị này. Ví dụ, polyme latec có thể có mặt trong chế phẩm phủ với tỉ lệ 40%-70% khối lượng, 40%-

50% khối lượng, 60%-70% khối lượng, 45%-65% khối lượng, hoặc 50%-60% khối lượng của chế phẩm phủ.

Các polyme latex có thể được điều chế, và/hoặc ổn định hóa trong quá trình polyme hóa bằng các phương pháp đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế. Ví dụ, các phương pháp có thể bao gồm các phương pháp đã được mô tả và nhắc đến trong các bằng sáng chế, ví dụ, US 9,394,456, US 9,181,448, và US 9,404,006; nội dung của các bằng sáng chế này được kết hợp vào bản mô tả này bằng cách tham chiếu.

Trong một số phương án, polyme latex có thể được trung hòa. Chất trung hòa có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, amoniac, amin bậc ba, với các ví dụ không có tính giới hạn chẳng hạn như dimetyletanolamin, 2-dimetylamino-2-metyl-1-propanol, tributylamin, morpholin, dietanolamin, trietanolamin, monoetanolamin, natri hydroxit, kali, liti hydroxit, và tương tự, hoặc tổ hợp của chúng. Trong một số phương án, chất trung hòa có mặt với lượng từ khoảng 20 đến 100% mol/mol axit trong hợp chất cần trung hòa.

Các polyme latex theo sáng chế có thể có cấu trúc hạt latex tương đối đồng nhất và/hoặc kết cấu hạt latex không đồng nhất. Cấu trúc hạt latex có thể được kiểm soát bởi các quá trình polyme hóa, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở quá trình polyme hóa nhiều giai đoạn. Cấu trúc hạt như vậy thường được điều chế bằng một loạt các chuỗi polyme như tương liên tiếp với các loại monome khác nhau, trong đó monome giai đoạn hai được polyme hóa với sự có mặt của hạt latex mầm.

Polyme latex được sử dụng trong các chế phẩm phủ theo sáng chế đóng vai trò thành phần kết dính để liên kết các chế phẩm phủ với nền, và tạo ra khả năng chịu hóa chất. Polyme latex có thể là vật liệu bất kỳ truyền các tính chất kết dính, khả năng chịu hóa chất, độ đàn hồi, và/hoặc độ bền cho chế phẩm phủ theo sáng chế và/hoặc nền được phủ chế phẩm phủ theo sáng chế. Trong một số phương án nhất định, polyme latex có thể được sử dụng kết hợp với silan để tăng bám dính vào nền.

Chất liên kết ngang được sử dụng trong một số phương án của các chế phẩm phủ theo sáng chế có thể là chất liên kết ngang hydroxyalkylamit. Chất liên kết ngang hydroxyalkylamit giúp cải thiện khả năng chống ăn mòn khi chế phẩm phủ được sử dụng làm lớp bảo vệ tiếp xúc với thực phẩm hoặc đồ uống. Chất liên kết ngang

hydroxyalkylamit có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, chất liên kết ngang beta-hydroxyalkyl amit, chẳng hạn như Primid® XL-552 (N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxyetyl)-adipamit), Primid® QM-1260 (N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxypropyl)-adipamit), và Primid® SF-4510 (EMS-GRILTECH).

Trong các phương án khác, chất liên kết ngang có thể là chất liên kết ngang oxazolin. Ví dụ về các chất liên kết ngang oxazolin bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các bisoxazolin.

Các chất liên kết ngang khác có thể được sử dụng trong chế phẩm phủ theo sáng chế bao gồm các phenolic và lignin.

Trong một số phương án, hai chất liên kết ngang hoặc nhiều hơn có thể được sử dụng kết hợp. (Các) chất liên kết ngang có thể có mặt trong chế phẩm phủ theo sáng chế với tỉ lệ 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, hoặc 10%, tính theo khối lượng chế phẩm phủ, hoặc trong phạm vi giữa hai trong số bất kỳ các giá trị này. Ví dụ, (các) chất liên kết ngang có thể có mặt trong chế phẩm phủ với tỉ lệ 1%-10% khối lượng, 2%-8% khối lượng, 2%-5% khối lượng, 1%-2% khối lượng, hoặc 3%-4% khối lượng của chế phẩm phủ.

Chế phẩm phủ theo sáng chế chứa dung môi. Thuật ngữ “dung môi” được sử dụng trong bản mô tả này để chỉ nước và dung môi hữu cơ, đơn lẻ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều dung môi. Ngoài ra, như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “trong dung dịch” có nghĩa là trong nước, trong dung môi hữu cơ, trong tổ hợp của hai dung môi hữu cơ hoặc nhiều hơn, hoặc trong tổ hợp của nước và một hoặc nhiều dung môi hữu cơ. Dung môi hữu cơ có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở xylen, benzen, etyl benzen, toluen, alkoxy alkanol, metanol, etanol, propanol, butanol, alkyl ete của etylen, alkyl ete của propylen glycol, etylen glycol monobutyl ete, etylen glycol etyl ete, dietylen glycol monobutyl ete, xeton, dung môi thơm, dung môi este, dung môi có nhóm chức hydroxyl, và các tổ hợp của chúng. Lượng dung môi trong chế phẩm phủ theo sáng chế có thể là 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14%, hoặc 15% khối lượng của chế phẩm phủ, hoặc phạm vi bất kỳ giữa hai trong số các giá trị này. Ví dụ, dung môi có thể có mặt trong chế phẩm với tỉ lệ 1%-7% khối lượng, 2%-6% khối lượng, 2%-4% khối lượng, 2%-3% khối lượng, hoặc 3%-4% khối lượng của chế phẩm.

Chế phẩm phủ theo sáng chế cũng có thể tùy chọn có thêm chất phân tán. Chất phân tán được sử dụng trong chế phẩm phủ theo sáng chế có thể là chất phân tán acrylic dung dịch. (Các acrylic dung dịch còn được gọi là acrylic dung môi và đã được biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế). Chất phân tán acrylic dung dịch đóng vai trò phân tán vào pha nước thành phần bất kỳ không dễ phân tán vào nước. Trong một số ví dụ, nếu không có chất phân tán acrylic, chất phủ có thể tách thành hai pha riêng biệt. Các chất phân tán (còn được gọi là chất hoạt động bề mặt) bao gồm các chất lỏng có thể phân tán các giọt nhỏ hoặc hạt. Ví dụ, chất phân tán có thể bao gồm hỗn hợp các chất nhũ hóa và dung môi tán nhỏ các thành phần dầu thành các giọt nhỏ để kết hợp trong toàn thể phần nước. Chất phân tán có thể được sử dụng bao gồm chất phân tán gốc chất hoạt động bề mặt polyme hoặc oligome. Ví dụ, dung dịch chất phân tán acrylic của ví dụ 3 dưới đây có thể được sử dụng. Các chất phân tán acrylic dung dịch hữu dụng khác trong chế phẩm phủ theo sáng chế đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và đã có sẵn dạng thương mại (ví dụ, của LUBRIZOL®, Wickliffe, Ohio).

Chất phân tán có thể là polyme dung dịch phosphat, chẳng hạn như EXP2900,

Chất phân tán có thể được sử dụng với lượng 0,0%, 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, hoặc 10% khối lượng của chế phẩm phủ, hoặc phạm vi bất kỳ giữa hai trong số các giá trị này. Ví dụ, chất phân tán có thể có mặt trong chế phẩm phủ với tỉ lệ 0,0%-10% khối lượng, 1%-7% khối lượng, 2%-6% khối lượng, 2%-4% khối lượng, 2%-3% khối lượng, 3%-4% khối lượng, hoặc 3%-6% khối lượng của chế phẩm phủ.

Chất phân tán có thể là chất phân tán acrylic dung dịch, và tùy ý có thể được kết hợp với silan. Ví dụ không có tính giới hạn về silan bao gồm AMEO (3-aminopropyltriethoxysilan), GLYMO (3-glycidylpropyltrimethoxysilan), VTEO (vinyltriethoxysilan), và VTMO (vinyltrimethoxysilan).

Chế phẩm phủ theo sáng chế cũng có thể tùy ý có thêm chất bôi trơn để trợ giúp quá trình sơn phủ. Ví dụ về chất bôi trơn bao gồm Aquacer® 1547 và chất bôi trơn có thể có mặt với tỉ lệ 0,00%, 0,01%, 0,05%, 0,10%, 0,15%, 0,20%, 0,25%, 0,30%, 0,35%, 0,40%, 0,45%, 0,50%, 0,55%, 0,60%, 0,65%, 0,70%, 0,75%, 0,80%, 0,85%, 0,90%, 1,00%, 1,05%, 1,10%, 1,15%, 1,20%, 1,25%, 1,30%, 1,35%, 1,40%, 1,45%,

1,50%, 1,55%, 1,60%, 1,65%, 1,70%, hoặc 1,75% khối lượng của chế phẩm phủ, hoặc phạm vi bất kỳ giữa hai trong số các giá trị này. Ví dụ, chất bôi trơn có thể có mặt trong chế phẩm phủ với tỉ lệ 0,01%-1,75% khối lượng, 0,15%-1,50% khối lượng, 0,15%-1,00% khối lượng, 0,50%-1,50% khối lượng, 0,75%-1,25% khối lượng, hoặc 0,50%-1,25% khối lượng của chế phẩm phủ.

Chế phẩm phủ theo sáng chế cũng có thể bao gồm các polyme acrylic có thể hòa trộn trong dung môi, và sẽ được mô tả thêm trong ví dụ 3 dưới đây.

Chế phẩm phủ theo sáng chế cũng có thể tùy chọn có một hoặc nhiều chất màu. Đối với nhiều ứng dụng, ví dụ, sử dụng trong ngành thực phẩm, chất màu có thể là kẽm oxit, than đen, hoặc titan đioxit.

Chế phẩm phủ có thể bao gồm các chất phụ gia thông thường đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế, chẳng hạn như các chất phụ gia để không chế bọt, tăng bám dính, giảm ứng suất bề mặt cân bằng và động, hoặc để kiểm soát tính lưu biến và tính trượt bề mặt. Ví dụ, rượu M amylic, rượu amylic, Dowanol PM, các chất thấm ướt không có silicon gốc nước, và các chất chống tạo bọt không có silicon và chứa silicon có thể được sử dụng để giảm bọt của lớp phủ hoàn tất trong quá trình sơn phủ lên nền. Tỉ lệ dung môi cũng có thể được điều chỉnh để giảm tạo bọt. Các chất trung hòa như trietanol amin, dietyl amin, dimetyletanol amin, và dietanol amin có thể được thêm vào. Lượng và loại chất phụ gia có thể thay đổi tùy thuộc vào ứng dụng và hiệu quả sơn phủ mong muốn và thông thường chuyên gia trong lĩnh vực này có thể xác định được.

Chế phẩm phủ theo sáng chế cơ bản là không chứa fomandehit, bisphenol, isoxyanat, phtalat, và hợp chất cơ thiếc. Trong một số phương án, chế phẩm phủ theo sáng chế cơ bản là không chứa styren. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “cơ bản là không chứa” có nghĩa là không có quá 1,0% khối lượng, ưu tiên hơn là không quá 0,5% khối lượng, và ưu tiên hơn là không quá 0,1% khối lượng của hợp chất, hoặc các đơn vị cấu tạo có nguồn gốc từ hợp chất đó, có mặt trong chế phẩm phủ.

Chế phẩm phủ theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách, ví dụ, nhũ tương hóa polyme latec trong chất mang có nước và sau đó phân tán dung dịch chất trung hòa trong nước vào nhũ tương latec để tạo thành dung dịch thứ nhất, phân tán chất liên kết ngang trong dung dịch vào dung dịch thứ nhất để tạo thành dung dịch thứ hai, trộn

cùng với polyme có nhóm chức hydroxyphenyl trong dung dịch và tùy ý có thêm chất phân tán để tạo thành dung dịch thứ ba, trộn dung dịch thứ ba vào dung dịch thứ hai, và thêm dung môi để tạo thành chế phẩm phủ. Người thông thạo trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế sẽ thừa nhận rằng tùy theo chế phẩm phủ mong muốn và/hoặc ứng dụng của nó, có thể cho phép các biến thể của quy trình này. Người thông thạo trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế cũng sẽ hiểu rằng, tùy theo ứng dụng mong muốn và các yếu tố khác, độ nhớt của chế phẩm phủ có thể được điều chỉnh, ví dụ bằng cách sử dụng 50% DMEA (đimetyletanolamin) trong nước khử ion (nước khử ion). Độ nhớt có thể có giá trị bất kỳ, ở một số khía cạnh của sáng chế, độ nhớt có thể là 30-70 cps. Chế phẩm có thể được lọc trước khi đưa vào thùng để bảo quản hoặc giao hàng.

Chế phẩm phủ theo sáng chế có thể được sử dụng trên nền để tạo thành lớp phủ cho nhiều ứng dụng khác nhau. Thuật ngữ “nền” được sử dụng ở đây bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, bao bì thực phẩm và đồ uống và bao bì kim loại, bao gồm chai chất dẻo, lon, lon kim loại, chẳng hạn như lon nhôm, và đặc biệt là lon nhôm dùng cho đồ uống, bia và thức uống với nắp dễ mở, lon khí dung, lon sơn, thùng công nghiệp, bao bì, vật chứa, thùng đựng hoặc phần bất kỳ của chúng. Các thuật ngữ “nền,” “lon thực phẩm”, “vật chứa thực phẩm” và tương tự, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở, “nắp đầu lon”, có thể được dập từ tấm vật liệu nắp và sử dụng trong bao bì của đồ uống. Như được sử dụng ở đây, “lớp phủ” chỉ lớp màng chắn tiếp giáp trên toàn bộ nền. Lớp phủ bao gồm mặt nền, trong đó “mặt nền” là mặt của lớp phủ tiếp xúc với nền, và mặt trên, trong đó “mặt trên” chỉ bề mặt đối diện với mặt nền, tức là bề mặt sẽ tiếp xúc với phần chứa bên trong bao bì. Ví dụ, khi sử dụng cho lon soda, bề mặt nền là phần của lớp phủ tiếp xúc với lon nhôm, và mặt trên là phần của lớp phủ tiếp xúc với soda.

Một hoặc nhiều chế phẩm phủ có thể được phủ ngoài chế phẩm phủ theo sáng chế, với ví dụ không có tính giới hạn là lớp lót có thể được phủ giữa nền và chế phẩm phủ theo sáng chế.

Chế phẩm phủ theo sáng chế có thể được phủ lên nền bằng các phương pháp thông thường đã biết trong ngành sơn phủ, hoặc cách bất kỳ đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực này. Do đó, các ví dụ không có tính giới hạn của phương pháp sơn phủ có thể được sử dụng để tạo màng trong suốt hoặc có màu là phun, lăn, nhúng và chảy.

Trong một số phương án, chế phẩm phủ được phun lên nền. Khi phun, chế phẩm phủ có thể chứa, với ví dụ không có tính giới hạn là, từ khoảng 10% đến khoảng 30% khối lượng phần rắn polyme so với khoảng 70% đến khoảng 90% nước và/hoặc dung môi khác. Đối với một số ứng dụng, thường là các loại không phải phun, chế phẩm phủ có thể chứa, ví dụ, từ khoảng 20% đến khoảng 60% khối lượng rắn polyme. Dung môi hữu cơ có thể được sử dụng trong một số phương án để tạo điều kiện dễ dàng cho việc phun hoặc phương pháp sơn phủ khác và dung môi như vậy có thể bao gồm, n-butanol, 2-butoxy-ethanol-1, xylene, toluen, và hỗn hợp của chúng. Trong một số phương án, n-butanol được sử dụng kết hợp với 2-butoxyethanol-1,

Trong một số phương án, sau khi phủ lên nền, chế phẩm phủ có thể được đóng rắn bằng nhiệt ở nhiệt độ trong phạm vi từ khoảng 215°C đến khoảng 250°C, hoặc cao hơn trong phương án khác, trong thời gian đủ để đóng rắn hoàn tất và hóa hơi các thành phần dễ hóa hơi bất kỳ.

Đối với nền có dự định sử dụng là vật chứa đồ uống, chế phẩm phủ có thể được phủ trong một số phương án với định mức từ khoảng 0,5 đến khoảng 15mg mỗi in-sơ vuông (khoảng 6,45 cm², 1 in-sơ = 2,54 cm) lớp phủ polyme mỗi in-sơ vuông của bề mặt tiếp xúc của nền. Trong một số phương án, chế phẩm phủ có thể được phủ với độ dày từ khoảng 1 đến khoảng 25 micron.

Đối với nền với dự định làm nắp lon đồ uống, chế phẩm phủ được phủ, trong một số phương án, với định mức nằm trong khoảng từ 1,5 đến 15mg lớp phủ polyme mỗi in-sơ vuông bề mặt nền tiếp xúc. Chế phẩm phủ bao bì thông thường đã biết được phủ lên kim loại ở nhiệt độ từ khoảng 232°C đến khoảng 247°C. Một số chế phẩm phủ theo sáng chế đạt kết quả tốt ở nhiệt độ khoảng 230°C hoặc thấp hơn, chẳng hạn như khoảng 210°C hoặc thấp hơn. Nhiệt độ thấp như vậy giúp tiết kiệm năng lượng cho thiết bị sơn phủ, và có thể cho phép sử dụng nhiều hợp kim khác nhau, chẳng hạn như thép tráng thiếc để sử dụng làm nắp dễ mở. Điều này cũng cho phép tái sinh nắp cùng với thân lon.

Điều đáng ngạc nhiên là khi phủ và đóng rắn chế phẩm phủ theo sáng chế lên nền, đặc biệt là khi phủ bằng cách phun chế phẩm phủ lên lon đồ uống, polyme có nhóm chức hydroxyphenyl không được phân phối đồng nhất trên toàn lớp phủ. Cụ thể là, có một gradien của polyme có nhóm chức hydroxyphenyl trên toàn lớp phủ, với

lượng polyme có nhóm chức hydroxyphenyl tại mặt trên của lớp phủ lớn hơn tại mặt nền. Cụ thể hơn là, lớp phủ bao gồm phần thứ nhất bao gồm mặt trên và phần thứ hai bao gồm mặt nền, nhờ đó có tỉ lệ polyme có nhóm chức hydroxyphenyl ở phần thứ nhất của lớp phủ cao hơn ở phần thứ hai, và nhờ đó có tỉ lệ polyme latec ở phần thứ hai cao hơn ở phần thứ nhất.

Ngoài ra, chế phẩm phủ theo sáng chế đã được phát hiện ngoài dự kiến là truyền các đặc tính ám mùi thuận lợi. Cụ thể là, chế phẩm phủ theo sáng chế đã được phát hiện là có các tính chất ám mùi có thể so sánh được, và tốt hơn trong một số trường hợp, ví dụ, so với chế phẩm phủ epoxy thông thường đã biết. Do đó, chế phẩm phủ theo sáng chế có thể đóng vai trò ngăn chặn sự di chuyển của các chất mùi trong phần chứa bên trong bao bì đến nền bao bì đã được phủ. Nhiều loại chất mùi bao gồm andehit, xeton, rượu và axit. Chất mùi andehit bao gồm octanal, nonanal, và decanal. Trong một số phương án, lớp phủ từ chế phẩm phủ đã đóng rắn theo sáng chế thể hiện mức hấp phụ trong 14 ngày đối với một hoặc nhiều dung dịch octanal 1 ppm trong nước, dung dịch nonanal 1 ppm trong nước, hoặc dung dịch decanal 1 ppm trong nước thấp hơn lớp phủ hầu như tương tự từ lớp phủ đã đóng rắn hầu như không chứa polyme có nhóm chức hydroxyphenyl.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trừ khi nêu cụ thể khác, mọi thành phần phần trăm trong bản mô tả này là tính theo khối lượng và chỉ khối lượng của chế phẩm phủ.

Ví dụ 1

Điều chế dung dịch polyme có nhóm chức hydroxyphenyl

Mê 1 kg poly(hydroxystyren) 55% khối lượng được điều chế bằng cách cho 550g poly(hydroxystyren) rắn 100% vào thùng trộn có bố trí lớp nitor. 183g Butyl Cellosolve và 267g butanol được thêm vào thùng trộn. Hỗn hợp được đun nóng đến 116°C trong 3 giờ, sau đó hỗn hợp được lắng gạn sau khi làm nguội nhẹ để dung dịch chảy tốt hơn nhưng vẫn còn ẩm. Poly(hydroxystyren) được cung cấp trong metanol, trong dung dịch nước có pH khoảng 3, dưới dạng khan và trong butanol có thể được sử dụng để điều chế thể phân tán này.

Ví dụ 2

Điều chế dung dịch Primid®

Để điều chế mẻ 1 kg dung dịch PRIMID® XL-552 30% khối lượng, 300g PRIMID® XL-552 được kết hợp với 700g nước khử ion trong thùng và trộn đến khi PRIMID® XL-552 hòa tan.

Ví dụ 3

Điều chế dung dịch acrylic

Để điều chế mẻ 1 kg, lớp nitơ được bố trí cho bình trộn. 61,81g Butyl Cellosolve (BC) và 139,55g butanol được thêm vào bình trộn. Hỗn hợp được đun nóng đến 115°C. Dung dịch trộn trước gồm 103,48g axit metacrylic (MAA), 155,21g metyl metacrylat (MMA), 16,73g axit acrylic (90% trong nước khử ion), 10,95g Lucidol được làm ẩm/BP-75-W/Perkadox L-W75, và 50,67g BC được điều chế trong bình trộn trước riêng. Dung dịch trộn trước được bơm vào bình trộn trong thời gian 150 phút trong khi vẫn duy trì nhiệt độ trong phạm vi từ 115 đến 118°C. Bình trộn trước được xối rửa với 24,57g butanol, được bơm vào bình trộn trong thời gian 30 phút. 1,37g TRIGONOX 21/TBPEH được thêm vào, sau đó thêm 2,3g butanol, và giữ trong 30 phút. Lập lại việc thêm TRIGONOX và butanol. Mẻ được làm nguội đến 95°C và 41,89g dimethyl ethyl amin (DMEA) được thêm vào, và giữ trong 15 phút. 387,81g nước khử ion H₂O được thêm vào trong 30 phút. NV nên là 29-31% qua STM 151.05.01.

Ví dụ 4

Điều chế polyme nanogel acrylic/dung dịch

Để điều chế mẻ 1 kg, khí nitơ được cho qua bình đáy tròn bốn cổ 2000 ml, trong đó 168,84g butyl cellosolve/butyl glycol (BC) được thêm vào và đun nóng đến 130°C. 101,05g metyl metacrylat (MMA), 124,24g butyl acrylat (BA), 33,12g hydroxypropyl metacrylat (HPMA), 69,57g axit metacrylic (MAA), 3,32g allyl metacrylat (AMA), 8,92g BC, và 1,67g Azo-bis-(Isobutyronitril) (AIBN) được trộn trong bình riêng và nạp vào bình chứa butyl cellosolve trong 3 giờ trong khi duy trì nhiệt độ 130°C, và làm nguội đến 120°C trong 20 phút. 0,78g t-Butyl-Per-2-Etylhexanoat (tBPEH) được thêm vào hỗn hợp và hỗn hợp được duy trì trong 20 phút, sau đó thêm lần hai 0,78g tBPEH và duy trì trong 30 phút. 51,15g BC sau đó 18,04g dimethylaminoethanol (DMEA) được thêm vào và hỗn hợp được duy trì trong 30 phút

trong khi làm nguội đến 100-105°C. Ngừng đun nóng và 418,52g nước khử ion được thêm vào trong 45-60 phút. NV nên là 33-35% qua STM 151.05.01.

Các polyme nanogel acrylic/dung dịch có lượng MMA, BA, HPMA, MAA, AMA như được trình bày trong Bảng 1 được được điều chế.

Bảng 1 thể hiện các polyme nanogel acrylic/dung dịch điển hình được điều chế.

Bảng 1

	MMA (% kl rắn)	BA (% kl rắn)	HPMA (% kl rắn)	MAA (% kl rắn)	AMA (% kl rắn)	Fox Tg °C
(A)	29,9	36,8	13,9	19,4	0	17
(B)	29,7	42,1	0	27,5	0,7	30
(C)	35,3	40,4	0	23,1	0,2	51
(D)	31,2	35,7	0	30,1	3	27

Ví dụ 5

Điều chế polyme tiểu nhũ tương/nanogel latec

Để điều chế mẻ 1 kg, khí nitơ được cho qua bình đáy tròn bốn cổ 2000 ml, trong đó 283,22g polyme nanogel acrylic/dung dịch C trong bảng 1 của ví dụ 4 và 347,41g nước khử ion được thêm vào, đun nóng đến 60°C và khuấy trong ít nhất 30 phút để có thể đuổi khí. Một cách riêng biệt, 0,51g axit ascorbic, 0,25g dimethylaminoethanol (DMEA), 56,17g nước khử ion, và 0,0008g sắt II sulfat [7.H₂O] được trộn và thêm vào bình. Hỗn hợp được trộn trong 10 phút để cho phép nhiệt độ trở về 60°C. Một cách riêng biệt, 91,10g cyclohexyl metacrylat (CHMA), 91,10g methyl metacrylat (MMA), 24,87g butyl acrylat (BA), 11,18g glycidyl metacrylat (GMA), và 6,43g allyl metacrylat (AMA) được trộn và thêm vào bình, trộn trong 20 phút trong khi duy trì nhiệt độ ở 60°C. 71,33g nước khử ion được nạp vào hỗn hợp trong 10 phút. 1,43g t-butyl hydroperoxit [70%] được thêm vào, sau đó là 7,13g nước khử ion được sử

dụng để rửa sạch bình đã dùng để đo t-butyl hydroperoxit. Hỗn hợp tỏa nhiệt lên đến khoảng 80°C, và được làm nguội xuống 60°C trong khi khuấy trong 30 phút. Bổ sung vào 0,71g t-Butyl hydroperoxit, rửa bình một lần nữa với 7,13g nước khử ion, được thêm vào, giữ ở 60°C trong 60 phút sau đó làm nguội và lọc. NV nên là 31-33% qua STM 151.05.01.

PVB có phân tử lượng từ 90.000 đến 120.000 cũng được sử dụng kết hợp với polyme nanogel acrylic/dung dịch với tỉ lệ 5%, 15%, và 25% của dung dịch để sử dụng trong latec tiểu nhũ tương/nanogel của ví dụ 5.

Tỉ lệ của CHMA, MMA, BA, AMA, và GMA được thay đổi để thay đổi Tg để cho phép đạt độ ám mùi (scalping) (độ cứng tăng) cải thiện hoặc độ dẻo cải thiện. Vì lý do tương tự, tỉ lệ giữa polyme nanogel acrylic/dung dịch: tiểu nhũ tương/nanogel latec đã được thay đổi. Một số thay đổi về mức độ monome cũng đã được thực hiện để cải thiện tính chảy và giảm tạo bọt. BDDMA, GDMA, và EGDMA đều đã được sử dụng thay thế cho AMA và/hoặc GMA. BNM được sử dụng thay thế cho CHMA để thay đổi độ cứng và khả năng chịu môi trường của lớp phủ. Độ Trung hòa (degree of neutralisation, DoN) đã được thay đổi từ tiêu chuẩn 25% xuống còn 15% trong các thử nghiệm để xác định hiệu quả của nó đối với kích thước hạt cũng như tác dụng của kích thước hạt thay đổi đến hệ phối trộn hoàn tất và hiệu năng của nó.

Bảng 2 trình bày các polyme tiểu nhũ tương/nanogel latec điển hình đã được điều chế.

Bảng 2

	CHMA (% kl rắn)	MMA (% kl rắn)	BA (% kl rắn)	AMA (% kl rắn)	GMA (% kl rắn)	Fox Tg °C	BDDMA (% kl rắn)	GDMA (% kl rắn)	EGDMA (% kl rắn)	Nanogel: nhũ tương Ratio	BNM (% kl rắn)
(A)	0	0	10	0	0	35	0	0	0	20:80	40
(B)	20,25	20,5	10,5	10,6	18,6	55	7,7	7,8	2,9	30:70	40,4
(C)	22,5	31,2	10,7	2,7	5	76	0	0	3,95	33:67	0
(D)	25,5	35	10,8	2,8	5,1	90	0	0	5	35:65	0
(E)	31,2	36,2	10,9	2,85	7,9	11	0	0	6,8	40:60	0
(F)	33	36,9	11	2,9	5	54	0	0	7,9	45:55	0
(G)	35	39,4	11,1	3	5	68	0	0	8	50:50	0

Ví dụ 6

Điều chế chế phẩm phủ

Polyhydroxystyren từ ví dụ 1, dung dịch Primid từ ví dụ 2, dung dịch acrylic từ ví dụ 3, silan (AMEO) , và latec được kết hợp với lượng như được trình bày trên bảng 3 để điều chế các chế phẩm phủ CC-01, CC-02, và CC-03, với chế phẩm phủ CC-03 có thêm dung dịch nanogel B từ ví dụ 5.

Để điều chế mẻ 1 kg CC-03, 493g polyme latec nanogel B từ bảng 2 của ví dụ 5 được rót vào bình trộn ở nhiệt độ phòng. Một cách riêng biệt, 181,18g nước khử ion và 5,02g dimetyl etyl amin (DMEA) được trộn để phân tán DMEA trong nước khử ion, và sau đó được thêm vào bình trộn sơ cấp. 23,37g dung dịch Primid của ví dụ 2 được thêm vào. Dung dịch acrylic của ví dụ 3, và poly (hydroxystyren) của ví dụ 1 được trộn một cách riêng biệt, trong đó silan (AMEO) được thêm vào để điều chế sản phẩm trộn trước, chất này sau đó được thêm vào bình sơ cấp.

Sau đó 33,687g Butyl Cellosolve (BC) được thêm vào, sau đó là 43,98g butanol. Cuối cùng, 165,30g nước khử ion được thêm vào và mẻ được trộn thêm 15 phút và sau đó độ nhớt được đo.

Bảng 3 thể hiện các chế phẩm phủ điển hình được điều chế và đánh giá.

Bảng 3

Latec (% kl rắn)	Acrylic dung dịch (% kl rắn)	Nanogel (% kl rắn)	Lượng Primid (% kl rắn)	Poly(hydro xystyren) (% kl rắn)	Silan hoặc hợp chất tương tự (% kl rắn)	Mã phối trộn
81,81	6,99	0	1	7,2	3	CC-01
81,81	9,9	0	3,69	3,6	1	CC-02
46,81	6,3	35	3,69	7,2	1	CC-03

Ví dụ 7

Phân tích các tính chất ám mùi

Hiệu quả ám mùi của các chế phẩm phủ theo sáng chế đã được phân tích bằng cách sử dụng thử nghiệm ba andehit. Trong thử nghiệm, nồng độ của ba andehit khác nhau trong dung dịch đã được theo dõi khi tiếp xúc với lớp phủ lon đồ uống. Sự giảm nồng độ của một hoặc nhiều trong số các andehit này ám chỉ hiệu năng ám mùi kém và điều này có thể gây tác dụng có hại đến mùi của thức uống trong quá trình bảo quản.

Các andehit được quan tâm là octanal, nonanal và decanal. Người ta cho rằng các hợp chất này đại diện cho các mùi hương thường có trong đồ uống có ga và do đó giám sát sự hao hụt của chúng trong dung dịch có tác dụng như chỉ thị của hiệu năng của lớp phủ.

Việc phân tích mẫu được tiến hành bằng quang phổ di động ion sắc ký khí (gas chromatography ion mobility spectroscopy, GC-IMS), phương pháp này có khả năng đo các hợp chất ở nồng độ thấp đến một phần triệu (ppm) mà vẫn cho ra kết quả đáng tin cậy có thể lặp lại được. Mẫu được đặt trong lọ có khoảng không 20ml và được làm ấm lên 60°C để tăng các chất bay hơi trong khoảng không. Khoảng không của từng mẫu được đo và lượng andehit có mặt được định lượng. Các chi tiết khác được trình bày dưới đây.

Chuẩn bị mẫu

Mọi dung dịch được điều chế tính theo trọng lượng và mọi giá trị cân đều được ghi lại.

5,3g H_3PO_4 85% được kết hợp với 4,7g nước khử ion để tạo thành dung dịch H_3PO_4 khoảng 45%. 1,0ml dung dịch này được thêm vào 4,0l nước cấp HPLC (sắc ký lỏng cao áp) vừa để mở để tạo thành chất nền nước axit hóa ban đầu.

0,120ml của từng andehit (octanal, nonanal, decanal) được kết hợp với 7,89g (10ml) rượu etylic khan để tạo thành dung dịch andehit ban đầu kết hợp với nồng độ của từng andehit khoảng 10.000 ppm. 0,4ml dung dịch andehit ban đầu này được kết hợp với 4,0l chất nền nước axit hóa để tạo ra dung dịch mẫu andehit khoảng 1 ppm.

Ba lon mỗi biến số, mỗi thời điểm được nạp 355g (thể tích nạp là 355 ml) và được cuốn mép bằng cách sử dụng máy cuốn mép thủ công (Dixie Canner, USA), sau

đó ủ ở 40°C trong thời gian quy định. Sau khi ủ các lon được mở ra và 1ml dung dịch được lấy ra từ mỗi lon và cho vào lọ có khoảng không 20 ml, trước khi tiến hành phân tích GC-IMS. Dung dịch từ từng lon được đo theo bộ ba.

Các lon đối chứng cho mỗi lớp phủ sẽ thử nghiệm được chuẩn bị bằng cách nạp lon nước uống với các dung dịch andehit, bít kín lon bằng cách sử dụng máy cuốn mép và sau đó mở lon là lấy 1ml dung dịch để phân tích. Những lon này không được ủ. Điều này được lặp lại cho từng biến số lớp phủ. Cả lon đối chứng lẫn dung dịch được rót vào ban đầu đều được phân tích theo bộ ba để xác định chất bị hao hụt, nếu có khi được quan sát từ chất nạp vào lon ban đầu.

Loại hiệu chỉnh

Mọi dung dịch được điều chế theo trọng lượng và mọi giá trị cân đều được ghi lại.

5,3g H_3PO_4 85% được kết hợp với 4,7g nước khử ion để cho ra dung dịch H_3PO_4 khoảng 45%. 1,0ml dung dịch này được thêm vào 4,0l nước cấp HPLC vừa mới mở để tạo thành chất nền nước axit hóa ban đầu.

0,120ml của từng andehit (octanal, nonanal, decanal) được kết hợp với 7,89g (10ml) rượu etylic khan để tạo thành dung dịch andehit ban đầu với nồng độ từng andehit khoảng 10.000 ppm. 0,4ml của dung dịch andehit ban đầu này được kết hợp với 4,0l chất nền nước axit hóa để tạo thành dung dịch mẫu andehit khoảng 1 ppm.

Việc pha loãng một loạt dung dịch ba andehit với chất nền nước axit hóa được tiến hành để thu được 10ml của từng nồng độ: 1,0, 0,8, 0,6, 0,5, 0,3, 0,2, 0,1 ppm theo bộ ba để hiệu chỉnh. 1ml mẫu được rút bằng pipet vào lọ có khoảng không 20ml và bít kín với nắp vặn kín khí trước khi phân tích mẫu.

Các thông số GC-IMS (sắc ký khí – quang phổ di động ion)

Không cô cạn sơ bộ trước khi phân tích mẫu IMS. 1ml mẫu được rút bằng pipet vào lọ có khoảng không 20ml và bít kín với nắp vặn kín khí trước khi phân tích mẫu. Tóm tắt các thông số và điều kiện thí nghiệm được trình bày trên bảng 4.

Bảng 4

Loại cột	MCC – 20 cm chiều dài, OV-5
Nhiệt độ cột (°C)	45
Lưu lượng khí mang qua cột (ml/phút)	2 trong 2 phút, 50 trong 3 phút, 150 trong 10 phút (10_MIN RAMP)
Lưu lượng khí trôi (ml/phút)	150
Khí trôi/khí mang	Không khí tổng hợp
Nhiệt độ IMS (°C)	45
Nhiệt độ vòi phun (°C)	80
Bộ phun mẫu khoảng không tự động	
Thể tích mẫu được phun (µl)	250
Nhiệt độ ủ (°C)	60
Thời gian ủ (phút)	20

Kết quả

Tất cả các mẫu được phân tích bằng GC-IMS để định lượng các andehit có mặt trong dung dịch đã được bảo quản và ủ trong lon đồ uống. Các chế phẩm phủ theo sáng chế, CC-01, CC-02, CC-03 được so sánh với Epoxy (Aqualure® 2000), BPANI A (Aqualure® G1 50) để đánh giá những khác biệt về hiệu năng qua thời gian 14 ngày.

Lon đồ uống được phủ lớp phủ được nạp dung dịch andehit chứa octanal, nonanal và decanal lần lượt với nồng độ 1 ppm và ủ ở 40°C đến 14 ngày. Nồng độ của từng andehit được định lượng bằng GC-IMS.

Nồng độ tính toán của octanal, nonanal và decanal trong các dung dịch được bảo quản trong lon nước uống với lớp phủ khác nhau được trình bày lần lượt trong bảng 5, bảng 6, và bảng 7. Ba lon nước quả được đo ba lần, mỗi lần cho từng thời điểm và kết quả là thu được chín điểm dữ liệu cho từng nồng độ được trình bày trong các bảng dưới đây. Ngoại lệ ở đây là kết quả đo đối với lon đồ uống phủ epoxy, vì chỉ có một lon được sử dụng cho mỗi thời điểm nên các nồng độ này là trung bình của ba kết quả đo. Các kết quả đo và các bản sao của lon thể hiện khả năng lặp lại tốt, được thể hiện qua giá trị độ lệch chuẩn thấp. Khác biệt bất kỳ quan sát được giữa các nồng độ andehit và các lớp phủ lon khác nhau được xem là đáng kể vì các chênh lệch cao hơn độ lệch chuẩn. Dữ liệu được thể hiện trong các bảng từ 8 đến 10 đã được chuẩn hóa về lon đối chứng epoxy để đơn giản hóa việc diễn dịch kết quả. Tóm tắt các giá trị tuyệt đối tương ứng được nêu trong bảng 5, bảng 6, và bảng 7.

Kết quả so sánh nồng độ andehit được bảo quản trong các lon nước quả khác nhau được trình bày trong các bảng từ 8 đến 10 (dữ liệu chuẩn hóa) và từ 5 đến 7 (dữ liệu giá trị tuyệt đối). Các andehit riêng biệt được tách riêng để cho phép đánh giá hiệu năng của các lớp phủ khác nhau. Dung dịch chai là dung dịch được điều chế trong chai nước 4l mà dung dịch andehit ban đầu được thêm vào. Sau đó dung dịch này được rót vào các lon nước quả và các lon được bít kín trước khi ủ trong lò. Lon đối chứng (thời điểm 0), là lon được nạp dung dịch andehit, bít kín và sau đó mở ra lại và dung dịch chứa bên trong được phân tích. Điều thú vị cần lưu ý là có sự khác biệt nồng độ giữa dung dịch chai và dung dịch lon đối chứng với hao hụt trung bình là 8% octanal, 20% nonanal và 26% decanal khi dung dịch andehit được cho vào lon lúc đầu. Điều này ám chỉ các andehit này hoặc hao hụt trong quá trình chuyển dung dịch vào lon, hoặc các andehit này dính vào bề mặt của lớp phủ và không thể được tách ra lại.

Kết quả so sánh năm lớp phủ khác nhau về hao hụt octanal ám chỉ có khác biệt nhỏ về hiệu năng của các lớp phủ này. Lớp phủ epoxy thể hiện hao hụt octanal cao nhất, 12%, trong khi các chế phẩm phủ theo sáng chế hao hụt 9% theo dữ liệu chuẩn hóa. Trái lại, có hao hụt lớn hơn đáng kể của nonanal và decanal đối với mọi lớp phủ qua thời gian 14 ngày. Nồng độ nonanal giảm 46% khi tiếp xúc với lớp phủ BPANI A, nhưng chỉ giảm 31% trong lon nước quả CC-03. Nồng độ của nonanal trong lớp phủ epoxy giảm 38%. Lớp phủ epoxy được xem là lớp phủ “tiêu chuẩn vàng”, do đó hao

hút nồng độ andehit bất kỳ nên được so sánh với nó. CC-02 và CC-03 có hiệu năng tương tự hoặc cao hơn epoxy.

Tóm lại, có hao hụt mọi andehit trong toàn bộ các lớp phủ lon đồ uống được thử nghiệm. Hiệu năng tổng thể của lớp phủ CC-03 bằng và/hoặc tốt hơn lớp phủ epoxy về mặt hao hụt andehit. Lớp phủ với tỉ lệ hao hụt andehit lớn nhất là BPANI A. Xu hướng hao hụt andehit trong mọi lớp phủ thể hiện hao hụt octanal tối thiểu và hao hụt nonanal và decanal tăng lên. Các lớp phủ epoxy và CC-03 thể hiện hao hụt decanal 50%, trong khi nồng độ decanal trong BPANI A giảm 75%. Các lớp phủ CC-01 và CC-02 có hiệu năng như nhau trong suốt thử nghiệm andehit.

Bảng 5: Tóm tắt nồng độ octanal trong dung dịch anđehit sau khi ủ và để lâu (aging). Nồng độ octanal trong dung dịch giảm theo thời gian với tỉ lệ phần trăm giảm từ lon đối chứng đến ngày 14 được nêu tên chỉ ra. Mỗi lớp phủ lon khác nhau đều đã trải qua hao hụt nồng độ anđehit. Lớp phủ epoxy được sử dụng làm đối chứng và chỉ ra đâu là hao hụt có thể chấp nhận được.

Nồng độ Octanal (ppm)												
Ngày	Epoxy	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	BPANI A	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	CC-01	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14	CC-02	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14
DDC	3,4	0,04		3,2	0,21		3,1	0,07		3,2	0,04	2,9
0	3,3	0,03	12% ↓	2,9	0,15	10% ↓	2,8	0,06	7% ↓	2,7	0,05	2,8
1	3,0	0,02		2,8	0,13		2,6	0,14		2,8	0,07	2,8
5	3,1	0,03		2,8	0,09		2,6	0,09		2,8	0,07	2,5
7	2,2	0,10		2,3	0,06		2,4	0,08		2,4	0,08	2,5
10	2,9	0,06	7% ↓	2,6	0,10	7% ↓	2,6	0,06	7% ↓	2,4	0,05	2,2
14	2,9	0,05		2,6	0,09		2,6	0,08		2,5	0,05	2,6

Ghi chú: DDC: dung dịch chai; SD: độ lệch chuẩn; % diff: % chênh lệch

Bảng 6: Tóm tắt nồng độ nonanal trong dung dịch anđehit sau khi ủ và để lâu (aging). Nồng độ nonanal dung dịch giảm theo thời gian với tỉ lệ phần trăm giảm từ lon đối chứng đến ngày 14 được nêu tên chỉ ra. Mỗi lớp phủ lon khác nhau đều đã trải qua hao hụt nồng độ anđehit. Lớp phủ epoxy được sử dụng làm đối chứng và chỉ ra đầu là hao hụt có thể chấp nhận được.

Nồng độ nonanal (ppm)															
Ngày	Epoxy	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	BPANI A	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	CC-01	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14	CC-02	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14	CC-03	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14
DDC	1,5	0,04		1,4	0,14		1,4	0,06		1,5	0,03		1,2	0,03	
0	1,3	0,01	39% ↓	1,2	0,10	50% ↓	1,1	0,04	46% ↓	1,0	0,03	40% ↓	1,0	0,13	30% ↓
1	0,9	0,03		0,9	0,07		0,7	0,07		0,6	0,07		0,8	0,04	
5	0,9	0,05		0,7	0,04		0,6	0,05		0,7	0,04		0,7	0,09	
7	0,7	0,05		0,6	0,03		0,6	0,02		0,6	0,03		0,7	0,09	
10	0,8	0,04		0,6	0,05		0,6	0,02		0,5	0,03		0,5	0,05	
14	0,8	0,04		0,6	0,04		0,6	0,07		0,6	0,03		0,7	0,03	

Ghi chú: DDC: dung dịch chai; SD: độ lệch chuẩn; % diff: % chênh lệch

Bảng 7: Tóm tắt nồng độ decanal trong dung dịch anđehit sau khi ủ và để lâu (aging). Nồng độ the decanal trong dung dịch giảm theo thời gian với tỉ lệ phần trăm giảm từ lon đối chứng đến ngày 14 được mũi tên chỉ ra. Mỗi lớp phù lon khác nhau đều đã trải qua hao hụt nồng độ anđehit. Lớp phủ epoxy được sử dụng làm đối chứng và chỉ ra đâu là hao hụt có thể chấp nhận được.

Nồng độ decanal (ppm)															
Ngày	Epoxy	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	BPANI A	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	CC-01	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14	CC-02	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14	CC-03	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14
DDC	1,1	0,02		0,9	0,18		0,9	0,13		1,1	0,04		0,6	0,03	
0	0,8	0,02	50% →	0,7	0,10	71% →	0,6	0,03	67% →	0,7	0,03	67% →	0,6	0,12	50% →
1	0,6	0,04		0,6	0,07		0,3	0,04		0,2	0,05		0,4	0,03	
5	0,5	0,05		0,4	0,03		0,3	0,03		0,2	0,03		0,3	0,03	
7	0,5	0,03		0,4	0,02		0,3	0,02		0,2	0,02		0,3	0,03	
10	0,4	0,02		0,3	0,04		0,3	0,04		0,2	0,02		0,2	0,04	
14	0,4	0,03		0,2	0,02		0,2	0,03		0,2	0,02		0,3	0,03	

Ghi chú: DDC: dung dịch chai; SD: độ lệch chuẩn; % diff: % chênh lệch

Bảng 8: Tóm tắt nồng độ octanal trong dung dịch andehit sau khi ủ và để lâu. Nồng độ của octanal trong dung dịch giảm theo thời gian với tỉ lệ phần trăm giảm từ lon đối chứng đến ngày 14 được mũi tên chỉ ra. Mỗi lớp phủ lon khác nhau đều đã trải qua hao hụt nồng độ andehit. Lớp phủ epoxy được sử dụng làm đối chứng và chỉ ra đầu là hao hụt có thể chấp nhận được. Mọi giá trị được chuẩn hóa thành lon đối chứng epoxy.

Nồng độ octanal – giá trị được chuẩn hóa thành lon đối chứng epoxy (ppm)															
Ngày	Epoxy	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	BPANI A	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	CC-01	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14	CC-02	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14	CC-03	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14
0	3,3	0,03	hao hụt 12% ↓	3,3	0,15	hao hụt 12% ↓	3,3	0,06	hao hụt 12% ↓	3,3	0,05	hao hụt 9% ↓	3,3	0,08	hao hụt 9% ↓
1	3,0	0,02		3,2	0,13		3,1	0,14		3,3	0,07		3,3	0,06	
5	3,1	0,03		3,1	0,09		3,0	0,09		3,3	0,07		3,0	0,14	
7	2,2	0,10		2,6	0,06		2,8	0,08		2,9	0,08		3,0	0,14	
10	2,9	0,06		3,0	0,10		3,0	0,06		2,9	0,05		2,6	0,09	
14	2,9	0,05	2,9	0,09	3,0	0,08	3,0	0,05	3,0	0,07					

Ghi chú: SD: độ lệch chuẩn; % diff: % chênh lệch

Bảng 9: Tóm tắt nồng độ nonanal trong dung dịch andehit sau khi ủ và để lâu. Nồng độ của nonanal trong dung dịch giảm theo thời gian với tỉ lệ phần trăm giảm từ lon đối chứng đến ngày 14 được mũi tên chỉ ra. Mỗi lớp phủ lon khác nhau đều đã trải qua hao hụt nồng độ andehit. Lớp phủ epoxy được sử dụng làm đối chứng và chỉ ra đầu là hao hụt có thể chấp nhận được. Mọi giá trị được chuẩn hóa thành lon đối chứng epoxy.

Nồng độ nonanal – giá trị được chuẩn hóa thành lon đối chứng epoxy (ppm)															
Ngày	Epoxy	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	BPANI A	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	CC-01	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	CC-02	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14	CC-03	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14
0	1,3	0,01	38% ↓	1,3	0,10	46% ↓	1,3	0,04	38% ↓	1,3	0,03	38% ↓	1,3	0,13	31% ↓
1	0,9	0,03		1,0	0,07		0,9	0,07		0,8	0,07		1,1	0,04	
5	0,9	0,05		0,9	0,04		0,8	0,05		0,8	0,04		0,9	0,09	
7	0,7	0,05		0,7	0,03		0,8	0,02		0,7	0,03		0,9	0,09	
10	0,8	0,04		0,7	0,05		0,8	0,02		0,7	0,06		0,7	0,05	
14	0,8	0,04		0,7	0,04		0,8	0,07		0,8	0,03		0,9	0,03	

Ghi chú: SD: độ lệch chuẩn; % diff: % chênh lệch

Bảng 10: Tóm tắt nồng độ decanal trong dung dịch andehit sau khi ủ và để lâu. Nồng độ của decanal trong dung dịch giảm theo thời gian với tỉ lệ phần trăm giảm từ lon đối chứng đến ngày 14 được mũi tên chỉ ra. Mỗi lớp phủ lon khác nhau đều đã trải qua hao hụt nồng độ andehit. Lớp phủ epoxy được sử dụng làm đối chứng và chỉ ra đầu là hao hụt có thể chấp nhận được. Mọi giá trị được chuẩn hóa thành lon đối chứng epoxy.

Nồng độ decanal – giá trị được chuẩn hóa thành lon đối chứng epoxy (ppm)															
Ngày	Epoxy	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	BPANI A	SD	% diff Ngày 0 - Ngày 14	CC-01	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14	CC-02	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14	CC-03	SD	% diff Ngày 0- Ngày 14
0	0,8	0,02	hao hụt 50% →	0,8	0,10	hao hụt 75% →	0,8	0,03	hao hụt 63% →	0,8	0,03	hao hụt 63% →	0,8	0,12	hao hụt 50% →
1	0,6	0,04		0,6	0,07		0,4	0,04		0,3	0,05		0,5	0,03	
5	0,5	0,05		0,4	0,03		0,3	0,03		0,3	0,03		0,4	0,03	
7	0,5	0,03		0,4	0,02		0,4	0,02		0,2	0,02		0,4	0,03	
10	0,4	0,02		0,3	0,04		0,3	0,04		0,2	0,02		0,3	0,04	
14	0,4	0,03		0,2	0,02		0,3	0,03		0,3	0,02		0,4	0,03	

Ghi chú: SD: độ lệch chuẩn; % diff: % chênh lệch

Ví dụ 8

Phân tích bề mặt đã phủ

Phương pháp quang phổ khối ion thứ cấp thời gian bay (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS) được sử dụng để phân tích bề mặt của các nền được phủ các chế phẩm phủ theo sáng chế. TOF-SIMS là kỹ thuật phân tích bề mặt có thể được sử dụng để xác lập profin theo chiều sâu, tức là phân tích thay đổi thành phần của lớp phủ trên nền ở vị trí 1-2 nm dưới bề mặt ban đầu. Nghiên cứu này đã phân tích phân bố theo chiều sâu của các loại chất thơm trong chế phẩm phủ theo sáng chế khi được sử dụng làm lớp phủ lon, cùng với giá trị tương ứng của lớp phủ epoxy và các lớp phủ lon khác.

Đối với từng lon đồ uống có phủ được phân tích, 2 vị trí khác nhau đã được chọn để phân tích: ở 1/4 và 3/4 của thành bên. Các lớp phủ được phân tích bao gồm Epoxy (Aqualure® 2000), BPANI A1 (Aqualure® G1 50), và CC-04, một chế phẩm phủ theo sáng chế (latec 78,5% khối lượng, Primid 5% khối lượng, Silan 5% khối lượng, và poly(hydroxy styren) 7,5% khối lượng, được điều chế theo các phương pháp đã được mô tả trên đây).

Bề mặt epoxy so với cốt đã được đánh giá. Mặt ngoài (tức là mặt trên) của lớp phủ epoxy được phát hiện là giàu thêm hợp chất hydrocacbon thơm với sự tương đồng về quang phổ với polystyren (PS); không có bằng chứng về việc làm giàu bề mặt BPA. Profin theo chiều sâu chỉ ra sự cạn kiệt bề mặt của BPA và làm giàu bề mặt gấp 1,5 -2 lần hợp chất loại PS. Độ dày của lớp ngoài bị biến đổi dưới 60 nm (giả thiết là tổng độ dày của màng là 4 micron) và khối của lớp phủ đồng đều về BPA và hợp chất loại PS. Các xu hướng tương tự cũng được quan sát với tính phân cực âm.

Đối với BPANI A1, thành phần hóa học của cốt và bề mặt rất giống nhau đối với vùng cốt 150-270 đơn vị khối lượng nguyên tử (amu) (tức là vùng cốt mà đối với lớp phủ epoxy, có có mặt một số chênh lệch rõ ràng); kiểu này chỉ đến các loại kiểu PS. Bề mặt được làm giàu với các loại/phân đoạn béo ($C_2H_5^+$, $C_3H_5^+$, $C_4H_7^+$, $C_5H_9^+$, $C_6H_{11}^+$, $C_7H_{11}^+$) và các loại/phân đoạn chứa O ($C_2H_5O^+$, $C_3H_7O^+$, $C_4H_7O^+$, $C_5H_7O^+$, $C_6H_7O^+$, $C_7H_9O^+$, $C_2H_3O_2^+$, $C_4H_4O_2^+$, $C_5H_5O_2^+$, $C_6H_7O_2^+$). Với BPANI A1, các loại thơm có phân bố đồng nhất theo độ sâu, tức là không có sự làm giàu ở bề mặt như với epoxy. Các loại béo và chứa O được làm giàu

tại mặt ngoài của BPANI A1 (< 60 nm) và profin với độ phân cực âm xác nhận profin phẳng đối với các loại thom.

Đối với CC-04, đã phát hiện mặt ngoài được làm giàu với một loại liên quan gần với polystyren (polyme thom cao), tức là PB5, tương tự như epoxy. Có sự làm giàu bề mặt của các loại thom/hydroxy-styren với hệ số từ 1,5 đến 2 so với cốt (profin theo chiều sâu, cả hai độ phân cực). Với độ phân cực âm, số phân đoạn cụ thể thấp hơn khi với độ phân cực dương. Đối với CC-04, sự làm giàu bề mặt tương đối với các chất thom cao hơn epoxy.

Tóm lại, đối với epoxy, một lớp bề mặt mỏng (< 60 nm) có mặt, được làm giàu với chất có dạng PS và suy kiệt BPA. Ở sâu hơn, thành phần hóa học của lớp phủ đồng nhất. Đối với BPANI A1, không có sự làm giàu với các loại thom, nhưng có sự làm giàu bề mặt với hợp chất chứa O và hydrocacbon béo. Đối với CC-04, mặt ngoài của màng được làm giàu với PB5 gấp 1,5 – 2 lần khi so với cốt; không thể xác lập được sự tách biệt pha hoàn toàn (phân tầng) giữa PB5 và các hợp chất khác.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm phủ bao gồm:

polyme có nhóm chức hydroxyphenyl, trong đó polyme có nhóm chức hydroxyphenyl này là poly(hydroxystyren);

polyme latec; và

chất liên kết ngang.

2. Chế phẩm phủ theo điểm 1, trong đó polyme có nhóm chức hydroxyphenyl được chức hóa với một hoặc nhiều nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm axetal, acrylat, metacrylat, andehit, alkyl, alkoxy, amit, aryl, cacbamat, cacboxylat, halogen, hydroxyalkyl, hydroxyalkyl amit, oxazolin, azlacton, hydroxyl, isoxyanat, xeton, nitril, nitro, sulfua, sulfon, thiol, uretan, alkylvinyl, và vinyl.

3. Chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 2, trong đó poly(hydroxystyren) bao gồm poly(hydroxystyren) mạch thẳng và/hoặc mạch nhánh.

4. Chế phẩm phủ theo điểm 1, trong đó poly(hydroxystyren) có phân tử lượng trung bình số trong phạm vi từ 500 đến 3000 Da.

5. Chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó poly(hydroxystyren) có mặt với tỉ lệ 0,1-10% khối lượng chế phẩm phủ.

6. Chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó polyme latec là (met)acrylic.

7. Chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó polyme latec có mặt với tỉ lệ 40-70% khối lượng chế phẩm phủ.

8. Chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó chất liên kết ngang là beta-hydroxyalkyl amit.

9. Nền được phủ bao gồm lớp chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8.

10. Nền được phủ theo điểm 9, trong đó nền là lon đồ uống bằng nhôm.

11. Phương pháp tạo ra nền được phủ bao gồm phủ và đóng rắn lớp chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8 lên bề mặt của nền.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó nền là lon đồ uống.

1/3

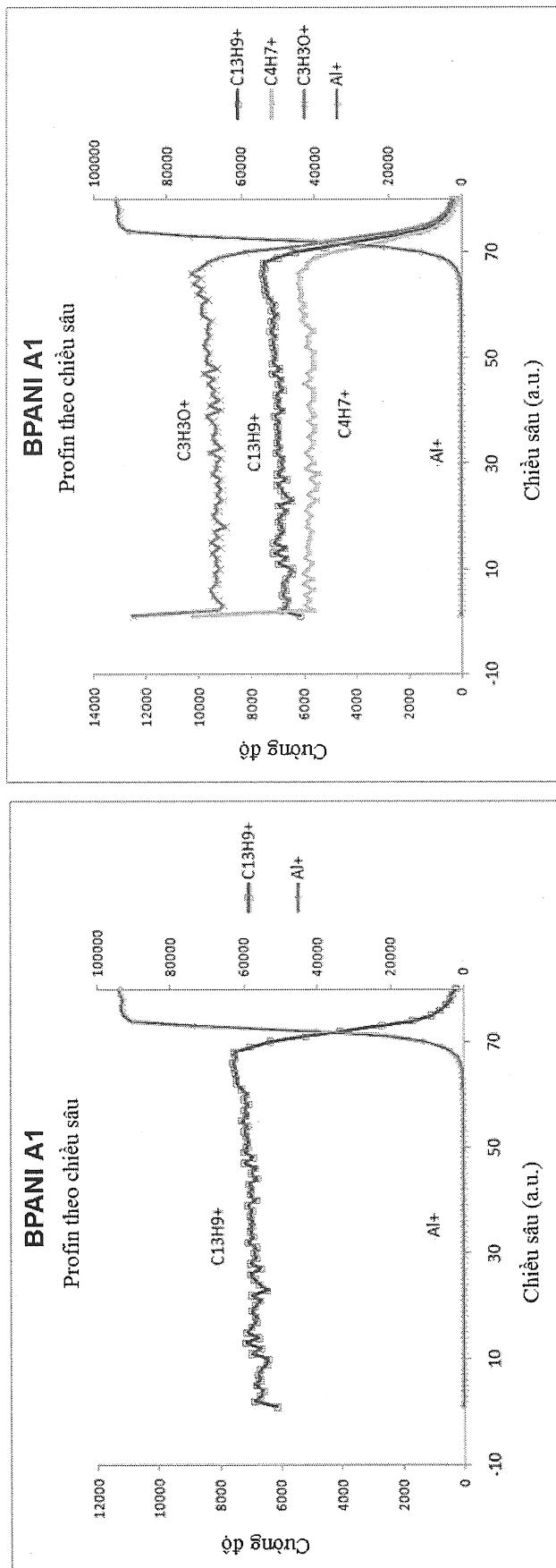


Fig. 1

2/3

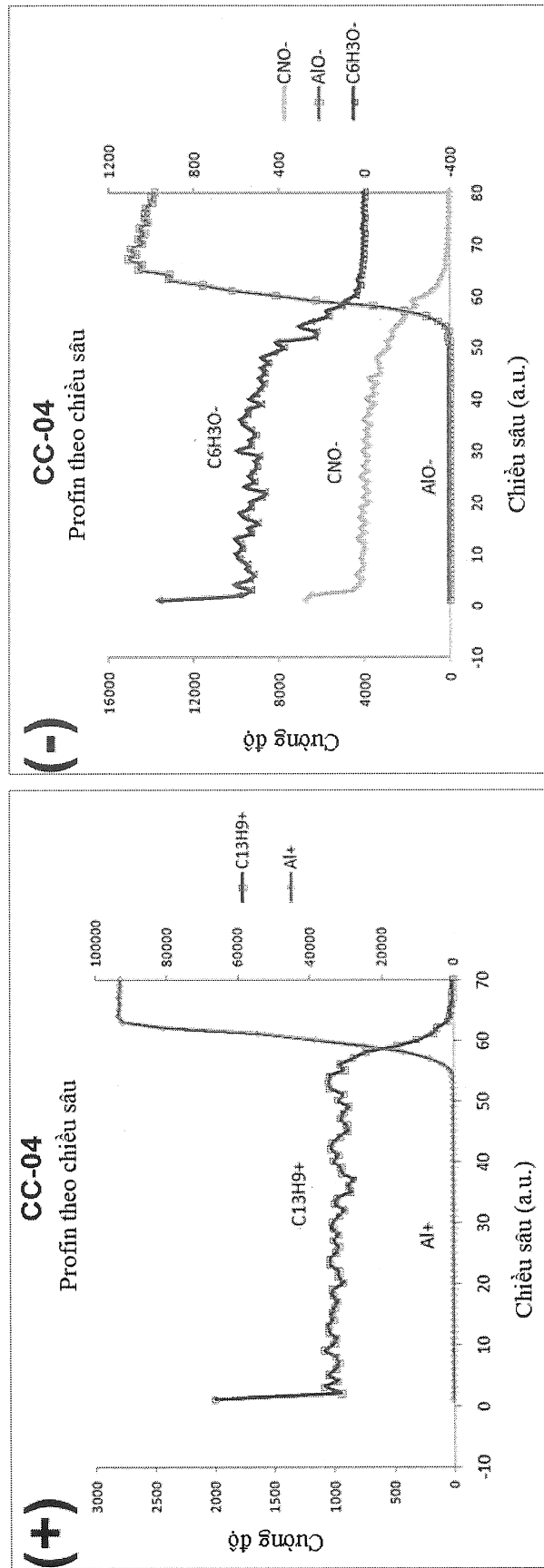


Fig. 2

3/3

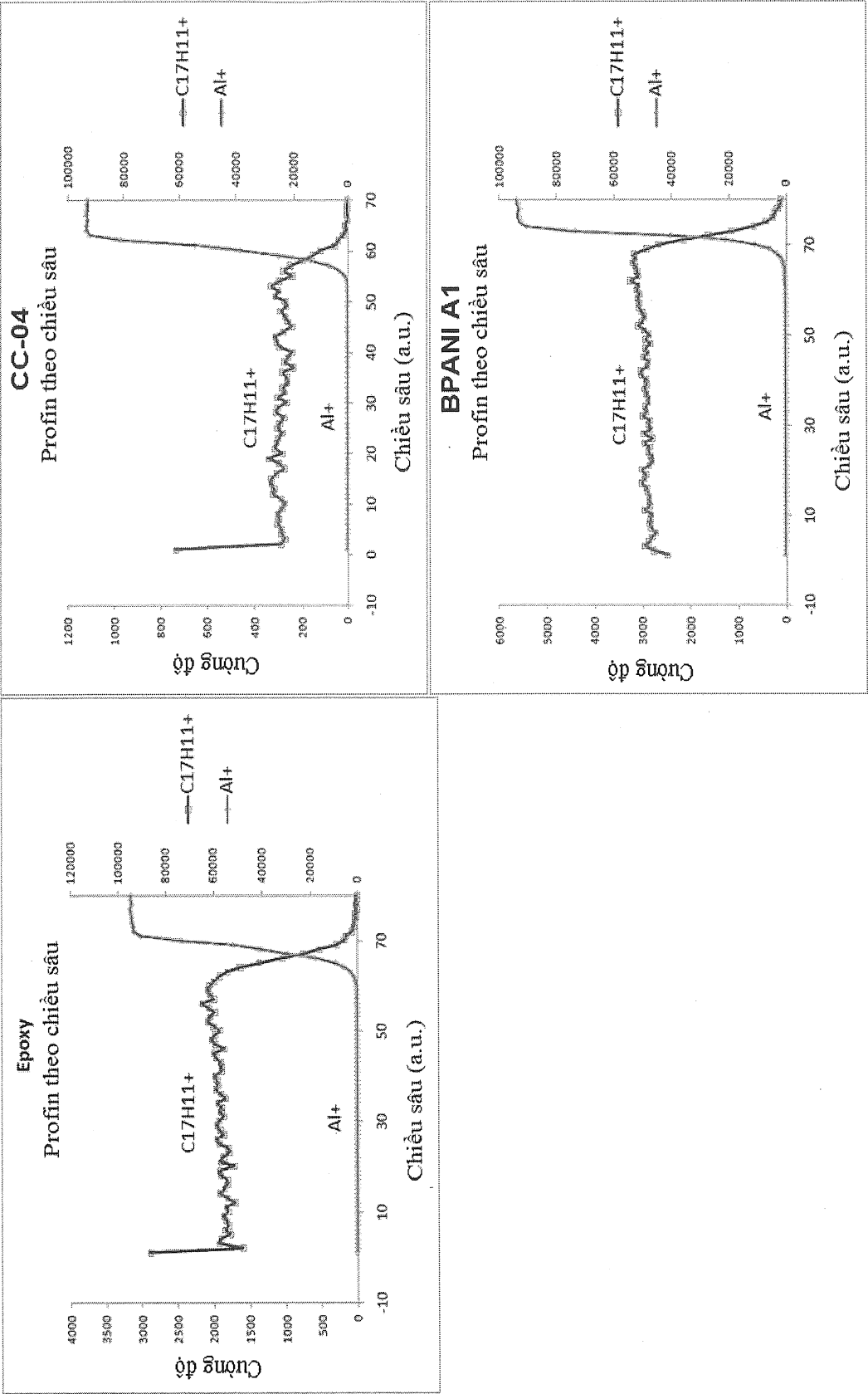


Fig. 3