



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11)



2-0003403

(51) **C08J 3/00; C08K 13/00**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2021-00244

(22) 17/06/2021

(45) 25/12/2023 429

(43) 27/09/2021 402

(73) Công ty TNHH Công nghệ và Dịch vụ Thương mại Lạc Trung (VN)
350 Lạc Trung, phường Vĩnh Tuy, quận Hai Bà Trưng, thành phố Hà Nội

(72) Phạm Thị Thu Hà (VN); Nguyễn Thị Liên Phương (VN); Lê Thị Mai (VN); Lê Văn Đức (VN); Nguyễn Đình Chính (VN); Nguyễn Thanh Tùng (VN); Nguyễn Văn Khôi (VN); Nguyễn Trung Đức (VN); Phạm Thu Trang (VN); Đỗ Công Hoan (VN).

(54) **HẠT NHỰA POLYOLEFIN MỀ CÁI DIỆT KHUẨN**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến hạt nhựa polyolefin mềm cái diệt khuẩn bao gồm:

(i) zeolit trao đổi ion chứa đồng thời các ion bạc, đồng và kẽm và được biến tính bề mặt bằng cách phủ axit stearic, lượng của zeolit này nằm trong khoảng từ 20% đến 40% khối lượng; và

(ii) nhựa nhiệt dẻo polyolefin với lượng đủ 100% khối lượng, trong đó:
lượng của axit stearic còn lại trên hạt zeolit trao đổi ion chứa đồng thời các ion bạc, đồng và kẽm nằm trong khoảng từ 1% đến 10% khối lượng, tính theo khối lượng của hạt zeolit trao đổi ion.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến hạt nhựa polyolefin mề cái diệt khuẩn thích hợp dùng để sản xuất các sản phẩm nhựa diệt khuẩn, chẳng hạn như đồ nhựa nội thất, đồ nhựa gia dụng, v.v., trong đó lượng mang chất diệt khuẩn trong hạt nhựa polyolefin mề cái được cải thiện.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Đã biết các hạt nhựa polyolefin mề cái diệt khuẩn chứa các hạt zeolit trao đổi ion với các ion bạc được dùng để sản xuất đồ nhựa. Để quá trình sản xuất sản phẩm nhựa có chất lượng đồng đều nhau thì thành phần của các hạt nhựa polyolefin mề cái phải đồng nhất, tránh hiện tượng có một lượng hạt nhựa polyolefin mề cái chứa nhiều zeolit diệt khuẩn và ngược lại, có một lượng hạt nhựa polyolefin mề cái chứa ít zeolit diệt khuẩn. Tuy nhiên, do tính phân cực khác nhau giữa zeolit và nhựa nên để tạo ra được các hạt nhựa polyolefin mề cái có tính đồng nhất thì lượng zeolit thường chỉ được mang tối đa là 25% khối lượng của hạt nhựa polyolefin mề cái. Khi tăng lượng zeolit lên lớn hơn 25% khối lượng, đặc biệt là khi lớn hơn 30% khối lượng, các hạt nhựa polyolefin mề cái thể hiện rõ sự chênh lệch nồng độ zeolit giữa các hạt trong cùng một mẻ sản xuất. Các hạt zeolit có xu hướng co cụm, kết tụ, không phân tán đồng đều trong mạng lưới polyolefin.

Do đó, luôn có mong muốn tăng lượng mang của zeolit trao đổi ion trong nền nhựa polyolefin, nhưng vẫn đảm bảo được tính đồng nhất trong các hạt nhựa này.

Bên cạnh đó, zeolit trao đổi ion với ion bạc thể hiện một số nhược điểm đã được ghi nhận. Trước hết, lượng ion bạc nhanh bị khử và rửa giải trong quá trình sử dụng khiến cho khả năng diệt khuẩn bị suy giảm theo thời gian sử dụng. Vì vậy, cũng có nhu cầu cải thiện hạt nhựa mề cái có khả năng diệt khuẩn được cải thiện, bên cạnh nhu cầu làm tăng lượng zeolit được mang trong nền nhựa hạt mề cái.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất hạt nhựa polyolefin mề cái diệt khuẩn có khả năng diệt khuẩn và lượng mang chất diệt khuẩn được cải thiện.

Để đạt được mục đích nêu trên, các tác giả đã tăng tính tương hợp giữa các hạt zeolit và nền nhựa polyolefin bằng cách xử lý bề mặt các hạt zeolit đã trao đổi ion bằng axit stearic. Bên cạnh đó, để giảm việc suy giảm khả năng diệt khuẩn do việc khử, rửa giải ion bạc, các tác giả đã bổ sung các ion kim loại hoá trị 2 trong quá trình trao đổi ion của zeolit. Các ion kim loại hoá trị 2 này được ưu tiên là kẽm (II) và đồng (II).

Cụ thể, giải pháp hữu ích đề xuất hạt nhựa polyolefin mề cái diệt khuẩn bao gồm:

(i) zeolit trao đổi ion chứa đồng thời các ion bạc, đồng và kẽm và được biến tính bề mặt bằng cách phủ axit stearic, lượng của zeolit này nằm trong khoảng từ 20% đến 40% khối lượng; và

(ii) nhựa nhiệt dẻo polyolefin với lượng để đủ 100% khối lượng, trong đó: lượng của axit stearic còn lại trên hạt zeolit trao đổi ion chứa đồng thời các ion bạc, đồng và kẽm nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng, tính theo khối lượng của hạt zeolit trao đổi ion.

Theo một phương án được ưu tiên, zeolit trao đổi ion chứa:

ion bạc với lượng từ 1 đến 5% khối lượng; tốt hơn nếu từ 2 đến 4% khối lượng;

ion đồng với lượng từ 1 đến 5% khối lượng; tốt hơn nếu từ 2 đến 3% khối lượng;

ion kẽm với lượng từ 1 đến 5% khối lượng; tốt hơn nếu từ 2 đến 3% khối lượng.

Theo một phương án được ưu tiên zeolit trao đổi ion có tỷ lệ mol giữa ion đồng : ion bạc và ion kẽm : ion bạc lần lượt lớn hơn hoặc bằng 1.

Theo một phương án ưu tiên khác, hạt nhựa polyolefin mề cái diệt khuẩn này còn bao gồm chất trợ tương hợp là tổ hợp polyolefin ghép maleic alhydrit (polyolefin-g-MAH). Lượng của polyolefin-g-MAH nằm trong khoảng từ 0,5

đến 5% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của hạt nhựa polyolefin mẽ cái diệt khuẩn và polyolefin trong polyolefin-g-MAH giống polyolefin để sản xuất hạt nhựa polyolefin mẽ cái diệt khuẩn.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Dưới đây, giải pháp hữu ích sẽ được mô tả theo từng thành phần theo các phương án ưu tiên và phương pháp sản xuất.

Zeolit trao đổi ion

Zeolit được sử dụng trong sáng chế này là tất cả các loại zeolit có khả năng trao đổi ion với các ion kim loại để tạo ra zeolit đã trao đổi ion. Để cân bằng giữa chi phí sản xuất, các loại zeolit phổ thông, sẵn có thường được sử dụng, chẳng hạn như, zeolit A, zeolit 4A, zeolit X, zeolit Y, v.v..

Zeolit được thực hiện trao đổi ion với các dung dịch muối chứa các ion bạc, đồng, kẽm để thu được zeolit đã trao đổi ion, dưới đây được viết tắt là zeolit-Ag/Zn/Cu. Cách thức trao đổi ion với zeolit đã được biết đến. Cách đơn giản nhất là ngâm zeolit vào dung dịch muối chứa các ion Ag, Cu, Zn trong thời gian đủ lâu để thực hiện quá trình trao đổi ion với khung mạng zeolit. Sau đó, lọc tách, rửa bằng nước, sấy khô zeolit. Do zeolit bị đóng thành tảng nên cần thực hiện việc nghiền để tạo ra hạt zeolit riêng rẽ. Việc điều chỉnh thời gian ngâm, nồng độ muối kim loại sẽ tạo ra các hàm lượng mang ion kim loại khác nhau.

Các loại muối được ưu tiên sử dụng là muối tan của các kim loại. Trong đó, muối nitrat là loại được sử dụng nhiều nhất do dễ tan trong nước.

Lượng các ion kim loại được trao đổi trên zeolit là:

ion bạc với lượng từ 1 đến 5% khối lượng; tốt hơn nếu từ 2 đến 4% khối lượng;

ion đồng với lượng từ 1 đến 5% khối lượng; tốt hơn nếu từ 2 đến 3% khối lượng;

ion kẽm với lượng từ 1 đến 5% khối lượng; tốt hơn nếu từ 2 đến 3% khối lượng.

Tốt hơn nếu lượng mỗi ion đồng và kẽm (theo mol) được khổng chế lớn ion bạc để bảo vệ các ion bạc khỏi sự khử và rửa giải trong quá trình sử dụng.

Biến tính bề mặt zeolit đã trao đổi ion với axit stearic

Việc biến tính zeolit-Ag/Zn/Cu bằng stearic được thực hiện bằng cách cho zeolit này tiếp xúc với axit stearic để xử lý bề mặt zeolit và phủ một lượng nhất định stearic trên bề mặt zeolit. Stearic có tác dụng làm tăng tương tác bề mặt giữa các hạt zeolit với nhựa nền, nhằm làm tăng sự phân tán đồng đều zeolit trong nhựa. Ngoài ra, stearic còn có vai trò như một chất trợ gia công, giúp tăng độ trơn trong quá trình gia công, giúp ngăn chặn hiện tượng co cụm, kết tụ các hạt zeolit. Tốt nhất nếu lượng stearic sau xử lý còn trên bề mặt zeolit là 1 đến 10% khối lượng, tính theo khối lượng của hạt zeolit trao đổi ion.

Việc xử lý có thể được thực hiện theo cách bất kỳ, nhưng tốt nhất là thực hiện theo một trong hai phương pháp sau.

Phương pháp phun phủ:

Chuẩn bị dung dịch stearic nóng chảy trong cồn etanol ở nhiệt độ khoảng từ 60 đến 80°C, sau đó phun đều dung dịch này lên zeolit-Ag/Zn/Cu đã được sấy nóng. Việc phun được kết hợp với việc đảo trộn để. Sau đó, sấy khô, nghiền nhẹ để thu được hạt zeolit đã biến tính bề mặt.

Phương pháp tắm ướt:

Bổ sung zeolit-Ag/Zn/Cu vào dung dịch axit stearic được chuẩn bị từ axit stearic, C_2H_5OH và, tùy ý với nước cất. Hỗn hợp được bọc kín và khuấy từ ở 70°C cho đến khi stearic tan hết. Để lắng và loại bỏ axit stearic dư. Lọc lấy sản phẩm và sấy ở 60 đến 80°C, sau đó nghiền nhỏ bằng máy nghiền bi.

Zeolit-Ag/Zn/Cu biến tính bề mặt bằng stearic được mang trong nhựa nền với lượng từ 20 đến 40% khối lượng. Lượng lớn hơn 40% không được ưu tiên do dễ gây hiện tượng co cụm và sự phân tán không đồng đều của zeolit trong nhựa nền. Lượng ít hơn 20% không được ưu tiên do lượng mang zeolit thấp dẫn đến giảm hiệu quả kinh tế của việc sử dụng hạt nhựa mủ cái.

Phương pháp sản xuất hạt nhựa mủ cái

Chuẩn bị các nguyên liệu bao gồm (i) zeolit trao đổi ion chứa đồng thời các ion bạc, đồng và kẽm và được biến tính bề mặt bằng cách phủ axit stearic, lượng của zeolit này nằm trong khoảng từ 20% đến 40% khối lượng; và (ii) nhựa nhiệt dẻo polyolefin với lượng đủ 100% khối lượng, và (iii) tùy ý, tổ hợp polyolefin ghép alhydrit maleic (polyolefin-g-MAH) làm chất trợ tương hợp. Hỗn hợp nguyên liệu còn có thể bao gồm thêm các phụ gia, thành phần phụ trong ngành gia công nhựa mà đã được biết đến rộng rãi. Các nguyên liệu này đều đã được sấy sơ bộ để loại bỏ độ ẩm tự do. Sau đó, được định lượng, đảo trộn đều trong máy trộn tốc độ cao.

Sau quá trình trộn thô, hỗn hợp thu được sẽ được đưa đến bộ phận nạp liệu của máy đùn, tốt nhất là máy đùn 2 trục vít. Nhựa được đùn qua một chuỗi những lỗ tròn bố trí sắp xếp thành hàng ngang trên khuôn tạo sợi để định dạng sợi nhựa tròn. Những sợi này được kéo liên tục qua máng nước làm nguội, tại đây sợi nhựa sẽ đông cứng lại. Khi ra khỏi máng nước làm nguội, nước còn dính lại trên sợi nhựa được lấy đi bằng cách dùng khí thổi mạnh vào sợi nhựa hay sử dụng máy hút chân không để tránh nước văng ra khu vực xung quanh máy. Sau khi làm khô sơ bộ bằng gió, sợi nhựa được kéo qua dao cắt liên tục gọi là máy cắt sợi, nhựa được cắt thành hạt hình trụ ngắn và sau đó thoát ra cửa xả của máy cắt và rơi vào máy tách hạt để tách những hạt nhựa vừa hoặc những hạt quá to. Cuối cùng, hạt nhựa được sấy khô ở nhiệt độ từ 60 đến 70°C trong vòng 15 phút trước khi đem bảo quản và lưu kho. Theo một cách khác, thay vì được làm mát bằng nước, các hạt nhựa được cắt vét ngay tại đầu khuôn, được làm nguội tức thì bằng dòng không khí mát, mà không cần sử dụng việc làm nguội bằng nước.

Hạt nhựa mẻ cái diệt khuẩn thu được theo giải pháp hữu ích thích hợp dùng để sản xuất các đồ nhựa nội thất, đồ nhựa gia dụng đòi hỏi tính năng kháng khuẩn, diệt khuẩn.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1: Sản xuất phụ gia kháng khuẩn zeolit-Ag/Zn/Cu được biến tính bằng axit stearic.

Quá trình được thực hiện trong điều kiện: 100g zeolit-4A, 17g AgNO_3 , 59,4g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 37,6g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ và 2 lít nước cất. Hỗn hợp được khuấy trộn ở nhiệt độ thường trong 24 giờ, lọc, rửa, sấy và nghiền thành sản phẩm zeolit-Ag/Zn/Cu. Sau đó zeolit-Ag/Zn/Cu được cho vào cốc 1 lít chứa dung dịch axit stearic 0,1M, hỗn hợp được bọc kín, được gia nhiệt đến 70°C và khuấy liên tục đến khi stearic tan hoàn toàn. Sau đó hỗn hợp được để lắng, lọc lấy sản phẩm và sấy chân không trong 6 giờ ở 60°C , sau đó được nghiền thành dạng bột.

+ Cảm quan: bột màu trắng, không mùi.

+ Kích thước hạt trung bình: $6,77\mu\text{m}$.

+ Tỷ trọng thực trung bình: 2,07.

+ pH (1g trong 100ml nước): 7,4.

+ Độ tan: không tan trong nước.

+ Hàm lượng Ag trung bình: 11,23%.

+ Hàm lượng Zn trung bình: 11,24%.

+ Hàm lượng Cu trung bình: 7,48%.

Ví dụ 2: Sản xuất hạt nhựa PP mẽ cái diệt khuẩn

Hỗn hợp nguyên liệu bao gồm 78pkl hạt nhựa PP nguyên sinh, 20pkl phụ gia kháng khuẩn zeolit-Ag/Zn-Cu, 2pkl chất trợ tương hợp PP-g-MAH được trộn trên máy trộn cao tốc trong 5 phút để tạo ra hỗn hợp đồng nhất. Sau quá trình trộn thô, hỗn hợp thu được sẽ được đưa đến bộ phận đùn của thiết bị tạo nhựa. Nhiệt độ tại các vùng lần lượt là 197-200-205-205-215-215-215 $^\circ\text{C}$, tốc độ nạp liệu 20 vòng/phút, tốc độ trục đùn chính 30 vòng/phút, tốc độ cắt hạt 40 vòng/phút. Nhựa được đùn qua một chuỗi những lỗ tròn bố trí xếp thành hàng ngang trên khuôn tạo sợi để định dạng sợi nhựa tròn. Những sợi này được kéo liên tục qua máng nước làm nguội, tại đây sợi nhựa sẽ đông cứng lại. Sau khi làm khô, sợi nhựa được kéo qua dao cắt liên tục gọi là máy cắt sợi, nhựa được cắt thành hạt hình trụ ngắn và sau đó thoát ra cửa xả của máy cắt và rơi vào máy tách hạt để tách những hạt nhựa vừa hoặc những hạt quá to trước khi đóng bao. Hạt đạt yêu cầu được mang đi sấy và đóng bao. Hạt nhựa mẽ cái thu được có đặc trưng cụ thể sau:

- + Cảm quan: màu nâu.
- + Hàm lượng phụ gia zeolit-Ag/Zn/Cu: 20,7%.
- + Khối lượng riêng: 1,52 g/cm³.
- + Kích thước hạt nhựa: 110 viên/g.
- + Độ ẩm: 0,01%.
- + Nhiệt độ phân hủy: 265°C.

Ví dụ 3: Sản xuất muối muối xói cơm kháng khuẩn

Muối xói cơm kháng khuẩn được đúc từ hỗn hợp nguyên liệu bao: 97 phần khối lượng (pkl) hạt nhựa PP, 2pkl masterbatch kháng khuẩn PP và 1pkl hạt màu.

- + Sản phẩm có khối lượng 30,245g, kích thước 17,5x7,1x0,6cm.
- + Độ cứng theo thang Shore D: 71
- + Độ uốn: 26,00 N/mm².
- + Hiệu quả kháng khuẩn sau 50 lần ngâm, rửa (theo ASTM E2149-13a): > 99,9%.
- + Đáp ứng Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 12-1:2011/BYT về An toàn vệ sinh đối với bao bì, dụng cụ bằng nhựa tổng hợp trực tiếp với thực phẩm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hạt nhựa polyolefin mề cái diệt khuẩn bao gồm:

(i) zeolit trao đổi ion chứa đồng thời các ion bạc, đồng và kẽm và được biến tính bề mặt bằng cách phủ axit stearic, lượng của zeolit này nằm trong khoảng từ 20% đến 40% khối lượng; và

(ii) nhựa nhiệt dẻo polyolefin với lượng để đủ 100% khối lượng, trong đó:

lượng của axit stearic còn lại trên hạt zeolit trao đổi ion chứa đồng thời các ion bạc, đồng và kẽm nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng, tính theo khối lượng của hạt zeolit trao đổi ion.

2. Hạt nhựa polyolefin mề cái diệt khuẩn theo điểm 1, trong đó zeolit trao đổi ion chứa:

ion bạc với lượng từ 1 đến 5% khối lượng;

ion đồng với lượng từ 1 đến 5% khối lượng;

ion kẽm với lượng từ 1 đến 5% khối lượng.

3. Hạt nhựa polyolefin mề cái diệt khuẩn theo điểm 1 hoặc 2, trong đó zeolit trao đổi ion chứa:

ion bạc với lượng từ 2 đến 4% khối lượng;

ion đồng với lượng từ 2 đến 3% khối lượng;

ion kẽm với lượng từ 2 đến 3% khối lượng.

4. Hạt nhựa polyolefin mề cái diệt khuẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó zeolit trao đổi ion có tỷ lệ mol giữa ion đồng : ion bạc và ion kẽm : ion bạc lần lượt lớn hơn hoặc bằng 1.

5. Hạt nhựa polyolefin mề cái diệt khuẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó hạt nhựa này còn bao gồm chất trợ tương hợp chất trợ tương hợp là tổ hợp polyolefin ghép maleic alhydrit (polyolefin-g-MAH).