



(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)



2-0003589

(51) **C08L 63/00; C09D 5/10; C09D 163/00**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2021-00421

(22) 14/10/2021

(45) 25/04/2024 433

(43) 27/12/2021 405

(73) **SỞ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH (VN)**
244 Điện Biên Phủ, phường Võ Thị Sáu, quận 3, thành phố Hồ Chí Minh

(72) Đinh Thị Vân (VN); Lê Đức Mạnh (VN).

(54) **QUY TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU SƠN TRÊN NỀN NHỰA EPOXY HAI THÀNH PHẦN VÀ BỘT NANO MGCR2O4**

(57) Giải pháp hữu ích đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu sơn nano epoxy hai thành phần và phụ gia phân tán, dung môi chứa nano kim loại $MgCr_2O_4$ ứng dụng làm vật liệu sơn (lớp phủ) trên nền thép.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực hóa polyme và nano ứng dụng, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp hệ sơn thép trên nền nhựa epoxy hai thành phần, polyamine được phân tán bột nano kim loại MgCr_2O_4 với phụ gia để tăng khả năng bảo vệ nền thép. Vật liệu sơn nano epoxy- MgCr_2O_4 được ứng dụng để sơn phủ các bề mặt kim loại thép chống ăn mòn trong điều kiện khí hậu nhiệt đới.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Ăn mòn kim loại là một vấn đề cần nhiều nỗ lực để tăng cường khả năng bảo vệ kim loại trước các tác nhân ăn mòn. Trong số vô số các quy trình bảo vệ chống ăn mòn, sơn phủ hữu cơ (gốc epoxy) đã được nhiều ngành công nghiệp khoa học quan tâm do khả năng chống ăn mòn của nhựa epoxy cao và độ bám dính vượt trội với nền kim loại (xem: Ibrahim, M.; Kannan, K.; Parangusan, H.; Eldeib, S.; Shehata, O.; Ismail, M.; Zarandah, R.; Sadasivuni, K.K. Enhanced corrosion protection of epoxy/ZnO-NiO nanocomposite coatings on steel. *Coatings* 2020, 10, 783; Xavier, J.R. Investigation on the anticorrosion, adhesion and mechanical performance of epoxy nanocomposite coatings containing epoxy-silane treated nano- MoO_3 on mild steel. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2020, 34, 115–134; Zhou, X.; Huang, H.; Zhu, R.; Chen, R.; Sheng, X.; Xie, D.; Mei, Y. Green modification of graphene oxide with phytic acid and its application in anticorrosive water-borne epoxy coatings. *Prog. Org. Coat.* 2020, 143). Tuy nhiên, lớp phủ epoxy thường có nhược điểm như phồng rộp bề mặt gây ra bởi sự tách lớp chủ yếu do các lỗ xốp siêu nhỏ hình thành trong giai đoạn đóng rắn của epoxy do đó dẫn đến sự suy giảm đáng kể trong hiệu suất bảo vệ bề mặt kim loại (xem: Ammar, S.; Ramesh,

K.; Ma, I.; Farah, Z.; Vengadaesvaran, B.; Ramesh, S.; Arof, A.K. Studies on SiO₂-hybrid polymeric nanocomposite coatings with superior corrosion protection and hydrophobicity. *Surf. Coat. Technol.* 2017, 324, 536–545; Ramezanzadeh, B.; Haeri, Z.; Ramezanzadeh, M. A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO₂-GO); fabrication of SiO₂-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance. *Chem. Eng. J.* 2016, 303, 511–528. Ngoài ra lớp phủ epoxy còn bị lão hóa theo thời gian do mạch polyamine là thành chất nối mạng của nhựa epoxy bị đứt gãy mạch dưới tác động của tia UV ở bước sóng dưới 340 nm. Để khắc phục vấn đề này các nghiên cứu kết hợp các hạt nano kim loại trong nền nhựa epoxy để nâng cao hiệu suất bảo vệ kim loại của lớp phủ epoxy. Đã có nhiều nghiên cứu nhằm phối hợp các vật liệu hạt kim loại nano như Al₂O₃ (Golru, S.S.; Attar, M.M.; Ramezanzadeh, B. Studying the influence of nano- Al₂O₃ particles on the corrosion performance and hydrolytic degradation resistance of an epoxy/polyamide coating on AA-1050. *Prog. Org.* 2014, 77, 1391–1399), SiO₂ (Isin, D.; Kayaman-Apohan, N.; Güngör, A. Preparation and characterization of UV-curable epoxy/silica nanocomposite coatings. *Prog. Org.* 2009, 65, 477–483), Ti (Ammar, S.; Cheng, C.H.; Ma, I.A.W.; Baig, S.B.; Kasi, R.; Subramaniam, R.; Balakrishnan, V. Effects of TiO₂ nanoparticles on the overall performance and corrosion protection ability of neat epoxy and PDMS modified epoxy coating systems. *Front. Mater.* 2020, 6, 336), ZnO (Ramezanzadeh, B.; Attar, M. Studying the corrosion resistance and hydrolytic degradation of an epoxy coating containing ZnO nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 2011, 13, 1208–1219), Fe₂O₃ (Dhoke, S.K.; Khanna, A.S. Effect of nano- Fe₂O₃ particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings. *Corros. Sci.* 2009, 51, 6–20), TiO₂ (Shi, H.; Liu, F.; Yang, L.; Han, E. Characterization of protective performance of epoxy reinforced with nanometer-sized TiO₂ and SiO₂. *Prog. Org. Coat.* 2008, 62, 359–368. Zhu Ronghua; Qing Ning, Healthy

and ecological shell powder coating and preparation method thereof, CN105838122 B, February 8, 2017), Mg (Feng Lixin; Zhang Minyan; Wei Xiaoxin; Jiang Qiong; Chen Zhu, A kind of flakey aluminium Zinc-based multi-element alloy water corrosion-resistant epoxy paint, CN109021773A, 18 December, 2018), hoặc MgCr_2O_4 (Masakazu Osada, Hiroki Oishi, Norifumi Kawamura, Kenji Hagiwara, Ryuhei Yokota, Masahiro Kaneda, Epoxy resin composition for encapsulating semiconductor, and semiconductor device, JP2021011528A, February 4, 2021) là những hạt nano kim loại được sử dụng nhiều trong việc chế tạo sơn nano trên nền hệ sơn epoxy hai thành phần ứng dụng trong lớp phủ chống ăn mòn kim loại. Hơn nữa, khả năng dẫn điện, cơ học, dẫn nhiệt, kháng hóa chất vượt trội, bản chất kỵ nước và tính không thấm của các hạt nano kim loại chứng tỏ tiềm năng lớn hơn trong việc tăng cường các đặc tính chống ăn mòn của vật liệu tổng hợp sơn nano epoxy.

Trong các tài liệu trên thì bằng sáng chế CN109021773A và JP2021011528A có bản chất kỹ thuật gần nhất với giải pháp được nêu trong giải pháp này. Một trong các giải pháp được bộc lộ trong CN109021773A là chế phẩm nhựa epoxy chứa Mg với lượng 0,1 đến 5%, polyamit với lượng từ 0,7 đến 2,8% trong vai trò chất đóng rắn và propylen glycol metyl ete, n-butanol với lượng từ 6 đến 10% trọng lượng. Trong sáng chế JP2021011528A cũng sử dụng các hạt nano gồm có công thức AB_2O_4 (FeCr_2O_4 , CuCr_2O_4 , NiCr_2O_4 , CoCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , MgCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4) để nâng cao chất lượng của lớp phủ epoxy.

Mặc dù việc bổ sung các hạt vật liệu nano kim loại vào sơn phủ epoxy đã được chú ý trong lĩnh vực vật liệu sơn, tuy nhiên để tăng cường đặc tính bảo vệ và chống ăn mòn vẫn cần có các cải tiến nhằm tăng cường được hiệu quả bảo vệ bề mặt vật liệu sơn, cải thiện đặc tính vật liệu sơn.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp hệ vật liệu sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 , bằng cách phối trộn một lượng bột nano MgCr_2O_4 nano bổ sung với tỷ lệ từ 1/45 đến 1/9 theo trọng lượng nhựa epoxy, giải pháp hữu ích thu được sơn nền nhựa epoxy hai thành phần có đặc tính điện thể mạch hở của vật liệu sơn được cải thiện, giúp tăng bảo vệ bề mặt vật liệu, nhất là các vật liệu công trình xây dựng nền thép.

Theo đó, giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp hệ vật liệu sơn nền nhựa hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 , trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) tổng hợp vật liệu epoxy- MgCr_2O_4 bằng cách pha nhựa epoxy với dung môi Propylene Glycol Methyl Ether theo tỷ lệ dung môi/nhựa epoxy là 1/4,5 (theo trọng lượng), sau khi trộn đều, bổ sung MgCr_2O_4 nano theo tỷ lệ từ 1/45 đến 1/9 (theo trọng lượng nhựa epoxy), bột TiO_2 theo tỷ lệ bột TiO_2 /epoxy là 7/9 (theo trọng lượng) và chất phụ gia bề mặt theo tỷ lệ 1/45 (theo trọng lượng nhựa epoxy), sau khi phối trộn đều trong thiết bị khuấy răng cưa tốc độ 5000 vòng/phút trong khoảng 10 phút thu được vật liệu epoxy- MgCr_2O_4 ;

b) chuẩn bị dung môi đóng rắn bằng cách phối trộn polyamit trong n-butanol đến nồng độ 75% và phối trộn với dung môi Propylene Glycol Methyl Ether theo tỷ lệ dung môi/polyamit-n-butanol là 1/2 (theo trọng lượng), sau khi phối trộn đều, thu được dung môi đóng rắn; và

c) thu hệ vật liệu sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 bằng cách phối trộn vật liệu epoxy- MgCr_2O_4 thu được từ bước (a) với dung môi đóng rắn thu được từ bước (b) theo tỷ lệ phối trộn 1/2 đến 1/3 theo trọng lượng, sau khi trộn đều thu được sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 để sơn phủ kết cấu nền thép.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó MgCr_2O_4 nano được phối trộn có kích thước hạt nằm trong khoảng từ 10 đến 100 nm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: Kết quả đo điện thế mạch hở của thép được phủ các mẫu sơn epoxy- MgCr_2O_4 và mẫu sơn epoxy không có nano kim loại MgCr_2O_4 sau 24 giờ ngâm mẫu trong nước.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Sau đây, giải pháp hữu ích 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 thực hiện này chỉ nhằm làm rõ bản chất của giải pháp hữu ích chứ không nhằm giới hạn phạm vi yêu cầu bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Quy trình tổng hợp hệ vật liệu sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 , trong đó quy trình này bao gồm các bước: a) tổng hợp vật liệu epoxy- MgCr_2O_4 ; b) chuẩn bị dung môi đóng rắn; và c) thu hệ vật liệu sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 .

Trong bước tổng hợp vật liệu epoxy- MgCr_2O_4 , nhựa epoxy được sử dụng là loại nhựa epoxy hai thành phần được bán trên thị trường. Tiến hành pha nhựa epoxy với dung môi Propylene Glycol Methyl Ether theo tỷ lệ dung môi/nhựa epoxy là 1/4,5 (theo trọng lượng). Quá trình này nhằm tạo ra nhựa epoxy dạng lỏng như sữa để thuận lợi cho việc phân tán các chất phụ gia. Sau khi trộn đều, bổ sung MgCr_2O_4 nano theo tỷ lệ từ 1/45 đến 1/9 (theo trọng lượng nhựa epoxy). MgCr_2O_4 nano được bổ sung có kích thước hạt nằm trong khoảng từ 10 đến 100 nm để cho phép phân tán và tạo ra bề mặt sơn mịn nhất. Sau khi phân tán, tiếp tục bổ sung bột TiO_2 theo tỷ lệ bột TiO_2 /epoxy là 7/9 (theo trọng lượng) và cuối cùng là chất phụ gia bề mặt theo tỷ lệ 1/45 (theo trọng lượng nhựa epoxy). Toàn bộ hỗn hợp này được phối trộn đều trong thiết bị khuấy răng cưa với tốc độ 5000 vòng/phút trong khoảng 10 phút thu được vật liệu epoxy- MgCr_2O_4 .

Trong bước chuẩn bị dung môi đóng rắn, dung môi được sử dụng là dung môi polyamit. Có nhiều loại dung môi polyamit được bán trên thị trường, tốt nhất là loại polyamit được phối trộn trong n-butanol đến nồng độ 75%. Sau đó phối trộn với dung môi Propylene Glycol Methyl Ether theo tỷ lệ dung môi/polyamit-n-butanol là 1/2 (theo trọng lượng). Tiến hành trộn đều, thu được dung môi đóng rắn.

Trong bước thu hệ vật liệu sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 , tiến hành phối trộn vật liệu epoxy- MgCr_2O_4 thu được ở trên với dung môi đóng rắn được tạo ra theo tỷ lệ phối trộn 1/2 đến 1/3 theo trọng lượng. Việc phối trộn này nhằm đảm bảo khả năng đóng rắn của nhựa epoxy. Sau khi trộn đều thu được sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 . Sơn này được sử dụng để sơn phủ kết cấu nền thép.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1. Tổng hợp hệ vật liệu sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4

45g nhựa epoxy D.E.R 671-X75 của hãng DOW (Hoa Kỳ) được pha với 10g dung môi PM glycol ete, trộn đều để thu được hỗn hợp lỏng sánh. Tiếp đó bổ sung 5g MgCr_2O_4 nano loại có kích cỡ khoảng 24nm và trộn đều trong 5 phút ở tốc độ 500 vòng/phút. Sau đó bổ sung 35g bột TiO_2 và 1g chất phụ gia bề mặt BYK P104S rồi khuấy trộn tiếp trong 5 phút ở 5000 vòng/phút trong thiết bị khuấy răng cưa trong khoảng 10 phút thu được 96g vật liệu epoxy- MgCr_2O_4 với MgCr_2O_4 đã được phân tán đều trong epoxy.

Bổ sung 10 dung môi Propylene Glycol Methyl Ether với 20 g polyamit trong n-butanol đến nồng độ 75% (Ancamide 700B75, EVONIK, US) và phối trộn với dung môi theo tỷ lệ dung môi/polyamit-n-butanol là 1/2 (theo trọng lượng), sau khi phối trộn đều, thu được dung môi đóng rắn.

Phối trộn 30g dung môi với 96g vật liệu epoxy- MgCr_2O_4 và trộn đều thu được sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 để sơn phủ kết cấu nền thép.

Ví dụ 2. Đánh giá điện thế mạch hở vật liệu được sơn phủ vật liệu sơn bảo vệ

Để đánh giá khả năng bảo vệ vật liệu được bảo vệ, tiến hành tổng hợp các vật liệu sơn nền nhựa như Ví dụ 1, trong đó lượng nano MgCr_2O_4 bổ sung tương ứng với các nồng độ 0%, 1%, 3%, và 5% (tương ứng bổ sung 0g, 1g và 5g MgCr_2O_4 trong 100g vật liệu sơn), mẫu sơn sau khi tổng hợp được sơn phủ lên kết cấu thép và ngâm 24 giờ trong mẫu nước biển. Sau đó tiến hành đo điện thế mạch hở, kết quả thể hiện trên Hình 1.

Kết quả đo điện thế mạch hở của thép được phủ các mẫu sơn epoxy- MgCr_2O_4 và mẫu sơn epoxy không có nano kim loại MgCr_2O_4 sau 24 ngâm mẫu trong nước cho thấy, với mẫu thép không được phủ vật liệu, điện thế mạch hở -350mV, mẫu thép được phủ mẫu sơn 0% MgCr_2O_4 cho điện thế mạch hở khoảng -170mV, trong khi mẫu sơn chứa MgCr_2O_4 nano với lượng 1%, 3%, 5% có điện thế mạch hở chỉ -110mv, -70mV và -50mV. Điều này cho thấy hiệu quả bảo vệ lớp nền thép của mẫu sơn chứa MgCr_2O_4 bổ sung.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích cho phép tổng hợp được hệ vật liệu sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 để sơn bảo vệ nền thép. Giải pháp cho phép tạo ra sơn tăng hiệu quả bảo vệ nền thép với điện thế mạch hở chỉ khoảng -50mV.

Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép sản xuất sơn nano epoxy- MgCr_2O_4 đơn giản, dễ thi công và có thể thực hiện được trong gia dụng và công nghiệp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp hệ vật liệu sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 , trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) tổng hợp vật liệu epoxy- MgCr_2O_4 bằng cách pha nhựa epoxy với dung môi Propylene Glycol Methyl Ether theo tỷ lệ dung môi/nhựa epoxy là 1/4,5 (theo trọng lượng), sau khi trộn đều, bổ sung MgCr_2O_4 nano theo tỷ lệ từ 1/45 đến 1/9 (theo trọng lượng nhựa epoxy), bột TiO_2 theo tỷ lệ bột TiO_2 /epoxy là 7/9 (theo trọng lượng) và chất phụ gia bề mặt theo tỷ lệ 1/45 (theo trọng lượng nhựa epoxy), sau khi phối trộn đều trong thiết bị khuấy răng cưa tốc độ 5000 vòng/phút trong khoảng 10 phút thu được vật liệu epoxy- MgCr_2O_4 ;

b) chuẩn bị dung môi đóng rắn bằng cách phối trộn polyamit trong n-butanol đến nồng độ 75% và phối trộn với dung môi Propylene Glycol Methyl Ether theo tỷ lệ dung môi/polyamit-n-butanol là 1/2 (theo trọng lượng), sau khi phối trộn đều, thu được dung môi đóng rắn; và

c) thu hệ vật liệu sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 bằng cách phối trộn vật liệu epoxy- MgCr_2O_4 thu được từ bước (a) với dung môi đóng rắn thu được từ bước (b) theo tỷ lệ phối trộn 1/2 đến 1/3 theo trọng lượng, sau khi trộn đều thu được sơn nền nhựa epoxy hai thành phần chứa bột nano MgCr_2O_4 để sơn phủ kết cấu nền thép.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó MgCr_2O_4 nano được phối trộn có kích thước hạt nằm trong khoảng từ 10 đến 100 nm.

HÌNH 1

