



(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)



2-0002345

(51)⁷ **C08L 23/06; C08L 23/26**

(13) **Y**

(21) 2-2018-00189

(22) 07/06/2018

(45) 25/06/2020 387

(43) 27/08/2018 365A

(73) Viện Nghiên cứu và Phát triển Vật liệu mới (VN)

Viện Nghiên cứu và Phát triển Vật liệu mới - 350 Lạc Trung, quận Hai Bà Trưng, thành phố Hà Nội

(72) Dương Thu Hiền (VN); Trần Vũ Thắng (VN); Hoàng Thị Phương (VN); Trịnh Đức Công (VN); Nguyễn Phi Trung (VN); Nguyễn Văn Khôi (VN); Nguyễn Thị Thúc (VN); Nguyễn Thanh Tùng (VN); Lê Thị Bằng (VN); Nguyễn Thị Minh Phương (VN); Nguyễn Trung Đức (VN); Dương Thị Thảo (VN); Lê Văn Đức (VN); Nguyễn Quang Huy (VN); Đỗ Công Hoan (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT MỀ CÁI CHỐNG OXY HÓA DÙNG CHO NHỰA
POLYETYLEN TỶ TRỌNG THẤP

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất mẻ cái chống oxy hóa dùng cho nhựa polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) bao gồm các bước:

- chuẩn bị chất phụ gia chống oxy hóa là hỗn hợp của tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphit và pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat với tỷ lệ khối lượng là 3/7, với lượng là 25% khối lượng của mẻ cái;

- chuẩn bị hỗn hợp hạt nhựa nền là hỗn hợp của hạt nhựa LDPE và hạt nhựa polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE) với tỷ lệ khối lượng là 9/1, với lượng là 72% khối lượng của mẻ cái;

- chuẩn bị chất phụ gia trợ phân tán với lượng là 2% khối lượng của mẻ cái và chất phụ gia trợ gia công với lượng là 1% khối lượng của mẻ cái;

- trộn đều các chất phụ gia và hạt nhựa nền; và
- tạo ra hạt mẻ cái bằng cách ép đùn ở nhiệt độ từ 135 đến 140°C và cắt tạo hạt với kích thước mong muốn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất mẻ cái (masterbatch) chống oxy hóa, đặc biệt thích hợp dùng cho nhựa polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE). Hỗn hợp mẻ cái này giúp cho sản phẩm nhựa được tạo ra có độ bền chống oxy hóa cao, bền theo thời gian sử dụng mà vẫn đảm bảo độ bền cơ lý của sản phẩm.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Đã biết việc bổ sung chất phụ gia chống oxy hóa vào các hạt nhựa trong quá trình gia công, cùng với các phụ gia khác, để làm tăng cường độ bền chống oxy hóa của sản phẩm nhựa.

Các chất chống oxy hóa thường được dùng là chất chống oxy hóa nhóm phenolic, phosphit hữu cơ và chất chống oxy hóa nhóm amin. Mỗi chất này có cơ chế ức chế oxy hóa khác nhau và thường đặc biệt tốt trong một số môi trường sử dụng nhất định. Mỗi chất chống oxy hóa lại có sự tương tác với nhựa nền khác nhau dẫn đến mức độ ảnh hưởng đến chỉ số chảy và độ bền màu của sản phẩm ở các mức khác nhau.

Vì lý do nêu trên, khi không có sự nghiên cứu chi tiết về tác động của nhựa nền với chất phụ gia chống oxy hóa, tỷ lệ và cách thức bổ sung chất chống oxy hóa vào nhựa nền, hiệu quả chống oxy hóa và các đặc trưng vật lý, chẳng hạn như độ bền cơ học và chỉ số chảy, của sản phẩm nhựa cuối cùng cũng bị thay đổi mạnh và không ổn định.

Vì vậy, có nhu cầu cao về sự chuẩn hóa cách sử dụng chất chống oxy hóa để có thể chống oxy hóa trong nhiều điều kiện môi trường khác nhau, hạn chế ảnh hưởng đến đặc tính vật lý, như độ bền cơ học, chỉ số chảy của sản phẩm nhựa thành phẩm.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là khắc phục thiếu sót nêu trên bằng cách đề xuất quy trình sản xuất mẻ cái chống oxy hóa bằng cách kết hợp hai loại chất chống oxy hóa có cơ chế hoạt động khác nhau, với hỗn hợp nhựa nền thích hợp. Nhờ thế, sản phẩm nhựa LDPE sản xuất được từ mẻ cái của giải pháp hữu ích có độ bền

chống oxy hóa cao hơn việc sử dụng đơn lẻ các chất chống oxy hóa hoặc bổ sung trực tiếp chất chống oxy hóa vào nhựa nền khi sản xuất.

Cụ thể, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất mẻ cái chống oxy hóa dùng cho nhựa polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) bao gồm các bước:

- chuẩn bị chất phụ gia chống oxy hóa là hỗn hợp của tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphit và pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat với tỷ lệ khối lượng là 3/7, với lượng là 25% khối lượng của mẻ cái;
- chuẩn bị hỗn hợp hạt nhựa nền là hỗn hợp của hạt nhựa LDPE và hạt nhựa polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE) với tỷ lệ khối lượng là 9/1, với lượng là 72% khối lượng của mẻ cái;
- chuẩn bị chất phụ gia trợ phân tán với lượng là 2% khối lượng của mẻ cái và chất phụ gia trợ gia công với lượng là 1% khối lượng của mẻ cái;
- trộn đều các chất phụ gia và hạt nhựa nền; và
- tạo ra hạt mẻ cái bằng cách ép đùn ở nhiệt độ từ 135 đến 140°C và cắt tạo hạt với kích thước mong muốn.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Chất phụ gia trợ phân tán và chất phụ gia trợ gia công là các chất phụ gia đã biết đến rộng rãi trong ngành nhựa. Tốt nhất nếu chất phụ gia trợ phân tán là kẽm sterat và chất phụ gia trợ gia công là DYNAMAR FX[®], là hỗn hợp của vinyliden florua, hexafloropropylen và tetrafloroetylen, có bán sẵn trên thị trường.

Mẻ cái thu được từ quy trình của giải pháp hữu ích thích hợp để sử dụng cho sản phẩm nhựa làm từ LDPE. Vì mẻ cái sẽ trộn cùng hạt nhựa LDPE trong quá trình gia công nên thành phần nhựa nền làm mẻ cái cũng được chọn từ LDPE để làm tăng độ tương hợp, nhưng có bổ sung LLDPE để điều chỉnh độ bền cơ học, độ chảy của mẻ cái, sao cho dễ hòa trộn nhất với nhựa LDPE trong quá trình gia công. Do đó, nhựa nền tốt nhất là hỗn hợp của hạt nhựa LDPE và hạt nhựa polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE) với tỷ lệ khối lượng là 9/1, với lượng là 72% khối lượng của mẻ cái. Theo khảo sát qua các thực nghiệm, nếu tỷ lệ LDPE tăng thì chỉ số chảy tăng nhưng độ bền kéo đứt (Mpa) lại giảm. Nếu lượng LLDPE tăng thì chỉ số chảy giảm dần, tức là khả năng phân tán của chất phụ gia trong nhựa nền giảm, ngoài ra

sự tăng này cũng làm giảm độ bền kéo. Kết quả khảo sát ở cùng lượng hỗn hợp chất chống oxy hóa (là hỗn hợp của tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphit và pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat với tỷ lệ khối lượng là 7/3) là 25% khối lượng của mẻ cái, kẽm stearat là 2% khối lượng, phụ gia cho quá trình gia công là DYNAMAR FX với lượng là 1% khối lượng, hỗn hợp nhựa nền LDPE (MFI=4)/LLDPE (MFI=21), thay đổi tỷ lệ nhựa nền LDPE/LLDPE:100/0-0/100. Tính chất của mẻ cái được đánh giá thông qua chỉ số chảy, độ bền kéo đứt, các kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của tỷ lệ nhựa nền đến tích chất của mẻ cái

Kí hiệu	Nhựa nền		Chỉ số chảy (g/10 phút)	Độ bền kéo đứt (MPa)
	LDPE	LLDPE		
CT10	100	0	21,5	19,8
CT11	90	10	18,0	21,0
CT12	80	20	16,8	19,5
CT13	70	30	15,8	18,3
CT14	60	40	14,5	17,5
CT15	50	50	14,2	17,0
CT16	40	60	13,4	16,8
CT17	30	70	12,8	16,4
CT18	20	80	10,1	15,3
CT19	10	90	9,6	14,2
CT20	0	100	8,8	13,1

Dựa vào kết quả thu được trong Bảng 1 thấy rằng với tỷ lệ nhựa LDPE/LLDPE là 90/10 thì mẻ cái thu được có chỉ số chảy đủ cao 18,0 g/10 phút, thể hiện rằng khả năng phân tán chất phụ gia trong nhựa nền tốt đồng thời không ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của tổ hợp nhựa nền (độ bền kéo đứt cao). Do đó, các tác giả lựa chọn tỷ lệ khối lượng LDPE/LLDPE trong nhựa nền là 90/10.

Chất phụ gia chống oxy hóa là hỗn hợp của tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphit và pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat với tỷ lệ khối lượng là 3/7, với lượng là 25% khối lượng của mẻ cái. Lượng lớn hơn

không được ưu tiên do làm giảm khả năng phân tán của chất phụ gia trong nhựa nền, nếu lượng nhỏ hơn, chẳng hạn như từ 15 đến dưới 25% khối lượng cũng có thể được sử dụng, nhưng đồng nghĩa với việc làm giảm đi ý nghĩa của việc sử dụng mè cái. Tỷ lệ giữa hai chất chống oxy hóa khác loại cũng được khảo sát để chọn tỷ lệ tối ưu, cân bằng được giữa khả năng phân tán và độ bền kéo đứt. Thực hiện khảo sát bằng cách giữ cố định các thông số: khối lượng nhựa LDPE (MFI=4)/LLDPE (MFI=21) = 7/3, với lượng 72% khối lượng, kẽm stearat với lượng 2%, chất phụ gia trợ gia công DYNAMAR FX® là 1% khối lượng, lượng hỗn hợp chất phụ gia chống oxy hóa là 25%, thay đổi các tỷ lệ của hỗn hợp chất phụ gia tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphit (kí hiệu là OX1)/pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (kí hiệu là OX2). Các kết quả được thể hiện trong Bảng 2

Bảng 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ chất phụ gia đến tính chất của mè cái

	OX1	OX2		
CT1	90	10	21,3	22,0
CT2	80	20	19,5	21,5
CT3	70	30	18,0	21,0
CT4	60	40	17,2	19,3
CT5	50	50	16,5	18,2
CT6	40	60	14,3	17,6
CT7	30	70	13,4	16,3
CT8	20	80	12,8	15,1
CT9	10	90	11,5	14,5

Dựa vào kết quả thu được trong bảng 2 với tỷ lệ OX1/OX2 là 7/3 thì mè cái thu được có chỉ số chảy đủ cao là 18,0 g/10 phút, thể hiện rằng khả năng phân tán của chất phụ gia trong nhựa nền tốt đồng thời không làm ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của tổ hợp nhựa nền (độ bền kéo đứt cao). Do đó, các tác giả lựa chọn tỷ lệ khối lượng OX1/OX2 là 7/3.

Kẽm stearat có vai trò làm chất trợ phân tán thường được dùng trong ngành nhựa. Nếu không sử dụng kẽm stearat thì lượng của nó được thay bằng nhựa nền.

Lượng tối đa của nó là 2% khối lượng. Ngoài ra, chất trợ gia công, điển hình là DYNAMAR FX có bán sẵn trên thị trường, hoặc loại bất kỳ đã biết trong ngành gia công nhựa đều có thể được sử dụng. Chất trợ gia công giúp tạo thuận lợi cho quá trình ngào trộn giữa chất phụ gia và nhựa nền, giữa mẻ cái và nhựa nguyên liệu (trong công đoạn gia công phía sau). Lượng dùng của nó là 1% khối lượng của mẻ cái

Hỗn hợp phụ gia và hỗn hợp hạt nhựa nền được trộn cơ học trong 1 giờ trong máy trộn, chẳng hạn như Supermix®, với tốc độ 50 vòng/phút để làm phân tán đồng đều các thành phần rồi đưa vào phễu nạp liệu của máy đùn. Sau khi trộn đều, hỗn hợp được đem tạo hạt bằng cách ép đùn ở nhiệt độ từ 135 đến 140°C. Tốt nhất, nếu sử dụng máy ép đùn hai trục vít liên hợp máy cắt hạt series BP-8177-ZP với 4 vùng gia nhiệt. Nhiệt độ các vùng bao gồm: nhiệt độ vùng nạp liệu – trộn–định lượng – đầu đùn tương ứng là 110°C – 120°C – 135 °C– 140°C, tốc độ nạp liệu 11 vòng/phút, tốc độ đùn trục chính 24 vòng/phút, tốc độ cắt hạt 10 vòng/phút. Hạt khi đưa qua máy cắt sẽ được sấy khô và sàng lọc để tách các hạt có kích thước phù hợp trước khi tiến hành bảo quản để sử dụng cho các công đoạn tiếp theo.

Hạt mẻ cái thích hợp để phối trộn với hạt nhựa LDPE theo tỷ lệ phụ gia mong muốn, thường là từ 0,5 đến 1% khối lượng chất phụ gia, tính theo tổng khối lượng các thành phần. Sản phẩm tạo ra từ LDPE và hạt mẻ cái theo giải pháp hữu ích có độ bền chống oxy cao, ổn định, vượt trội so với việc sử dụng đơn lẻ các chất chống oxy hóa thông thường.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1: Sản xuất 100kg mẻ cái

Trộn đều 64,8kg hạt nhựa LDPE, 7,2kg LLDPE, 7,5kg tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphit, 17,5kg pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 2kg chất phụ gia trợ phân tán là bột kẽm stearat và 1kg chất trợ gia công DYNAMAR FX trong máy trộn Supermix®, với tốc độ 50 vòng/phút trong 1 giờ để làm phân tán đồng đều các thành phần. Sau đó, đưa vào phễu nạp liệu của máy ép đùn hai trục vít liên hợp máy cắt hạt series BP-8177-ZP với 4 vùng gia nhiệt. Nhiệt độ các vùng bao gồm: nhiệt độ vùng nạp liệu – trộn–định lượng –đầu đùn tương ứng là 110°C – 120°C – 135 °C– 140°C, tốc độ nạp liệu

11 vòng/phút, tốc độ đùn trục chính 24 vòng/phút, tốc độ cắt hạt 10 vòng/phút. Hạt tạo ra được sấy khô và sàng để loại bỏ các hạt có cỡ hạt bất thường.

Ví dụ 2: Thử nghiệm màng được làm từ mẻ cái của ví dụ 1

Nhựa nguyên sinh được trộn cơ học với lượng mẻ cái sao cho hàm lượng chất phụ gia chống oxy hóa trong màng là 0,5%. Hỗn hợp sau khi trộn được đưa vào thùng nạp của máy thổi màng đơn lớp XD-35 (tỷ số L/D=28/1). Màng thu được có chiều dày 30 μ m.

Thử nghiệm trong điều kiện oxy hóa quang nhiệt ẩm

Các mẫu màng được cắt thành hình chữ nhật có kích thước 7x14 (cmxcm) và thử nghiệm oxy hóa quang nhiệt ẩm trong điều kiện 8 giờ chiếu bức xạ tử ngoại (UV) bước sóng 380nm ở 60°C và 4 giờ ngưng ẩm ở 50°C (1 chu kỳ) theo tiêu chuẩn ASTM D4587-95 trên thiết bị UVCON Model UV-260. Định kỳ lấy mẫu màng xác định chỉ số cacbonyl là là tỉ lệ giữa độ hấp thụ của dải sóng ghi lại được so với dải sóng không thay đổi trong quá trình phân hủy, chẳng hạn bước sóng 2820 cm^{-1} ứng với dao động kéo đối xứng của liên kết C-H trong nhóm CH_2 .

Chỉ số cacbonyl (CI) được tính theo công thức:

$$\text{CI} = (\text{Độ hấp thụ ở bước sóng } 1715 \text{ cm}^{-1}) / (\text{Độ hấp thụ ở bước sóng } 2820 \text{ cm}^{-1})$$

Trong đó, peak ở 1715 cm^{-1} đặc trưng cho sự hấp thụ bởi nhóm cacbonyl, còn peak ở 2820 cm^{-1} được chọn làm peak chuẩn.

Mẫu màng thu được từ mẻ cái theo giải pháp hữu ích (kí hiệu là M1) được so sánh với mẫu màng làm từ 0,5% khối lượng chất phụ gia tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphit (M2), hoặc 0,5% khối lượng pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (M3) (các thành phần khác giống nhau). Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3. Kết quả đo chỉ số cacbonyl của các mẫu màng trong thử nghiệm oxy hóa quang nhiệt ẩm.

Các loại màng Thời gian (chu kỳ)	Chỉ số CI của mẫu màng		
	M1	M2	M3
0	0	0	0
2	0	0,008	0
4	0,004	0,009	0,007
10	0,007	0,01	0,009
20	0,009	0,015	0,01
40	0,013	0,02	0,015
60	0,03	0,05	0,04
80	0,045	0,056	0,05
100	0,06	0,07	0,065

Chỉ số cacbonyl là một chỉ tiêu quan trọng để đo mức độ oxy hóa đã xảy ra của mẫu màng. Khi chỉ số cacbonyl (CI) tăng nhanh đồng nghĩa với việc hàm lượng nhóm C=O tăng, tức là quá trình oxy hóa diễn ra nhanh hơn và mẫu vật liệu bị hỏng. Dựa vào kết quả so sánh chỉ số cacbonyl của màng chứa các mẫu vật liệu khác nhau trong Bảng 3 có thể nhận thấy rằng mẫu màng M1 cho chỉ số cacbonyl thấp hơn so với mẫu màng chứa chất phụ gia chống oxy hóa còn lại. Sau 100 chu kỳ chỉ số cacbonyl của mẫu màng M1 chỉ đạt 0,06, tức là tăng tương đối nhỏ còn đối với các mẫu màng còn lại cho thấy mức độ suy giảm rõ rệt thể hiện qua sự gia tăng nhanh của chỉ số cacbonyl trong quá trình thử nghiệm. Có thể thấy ở mẫu chứa mề cái theo giải pháp hữu ích cho hiệu quả chống oxy hóa tốt hơn so với mẫu chứa từng chất phụ gia thành phần.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đã đề xuất thành công quy trình sản xuất mẻ cái chống oxy hóa dùng cho nhựa LDPE có độ bền chống oxy hóa cao, ổn định theo thời gian sử dụng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất mẻ cái chống oxy hóa dùng cho nhựa polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) bao gồm các bước:

- chuẩn bị chất phụ gia chống oxy hóa là hỗn hợp của tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphit và pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat với tỷ lệ khối lượng là 3/7, với lượng là 25% khối lượng của mẻ cái;
- chuẩn bị hỗn hợp hạt nhựa nền là hỗn hợp của hạt nhựa LDPE và hạt nhựa polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE) với tỷ lệ khối lượng là 9/1, với lượng là 72% khối lượng của mẻ cái;
- chuẩn bị chất phụ gia trợ phân tán với lượng là 2% khối lượng của mẻ cái và chất phụ gia trợ gia công với lượng là 1% khối lượng của mẻ cái;
- trộn đều các chất phụ gia và hạt nhựa nền; và
- tạo ra hạt mẻ cái bằng cách ép đùn ở nhiệt độ từ 135 đến 140°C và cắt tạo hạt với kích thước mong muốn.

2. Quy trình sản xuất mẻ cái chống oxy hóa dùng cho nhựa polyetylen tỷ trọng thấp theo điểm 1, trong đó phụ gia trợ phân tán là kẽm stearat, phụ gia trợ gia công là hỗn hợp của vinyliden florua, hexafloropropylen và tetrafloroetylen.