



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

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

(11)



1-0024286

(51)⁷ B32B 27/08; C09J 5/02; B32B 27/36;
B32B 7/12; B32B 1/00; B32B 27/32

(13) B

(21) 1-2012-00659

(22) 01/09/2010

(86) PCT/GB2010/001658 01/09/2010

(87) WO2011/033247 24/03/2011

(30) 61/276,768 15/09/2009 US

(45) 27/07/2020 388

(43) 25/01/2013 298A

(73) SUN CHEMICAL B.V. (NL)

Leeuvenveldseweg 3-t NL-1382 LV Weesp, Netherlands

(72) ILLSLEY, Derek, Ronald (GB); STREET, Graham, Trevor (GB).

(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) QUY TRÌNH NÂNG CAO CÁC THUỘC TÍNH NGĂN KHÍ CỦA VẬT LIỆU
DẠNG LỚP COMPOSIT

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình nâng cao các thuộc tính ngăn khí của vật liệu dạng lớp composit trong khi tạo ra độ bền liên kết thích hợp giữa hai màng nhựa mềm dẻo, mà trong đó màng phủ ngăn khí bao gồm thể phân tán đất sét và thể phân tán hoặc dung dịch polyme được đặt giữa hai màng nhựa mềm dẻo bằng cách sử dụng chất kết dính, trong đó màng phủ ngăn khí được phủ lên màng polyme mềm dẻo thứ nhất ở mức trọng lượng phủ (D), chất kết dính được phủ lên một trong hai hoặc cả hai phía đã được phủ của màng thứ nhất hoặc lên màng polyme thứ hai và kết dính màng thứ nhất và màng thứ hai lại để tạo ra vật liệu mà trong đó: $(A/B).(C/D) > 200$, và trong đó: $A/B > 75$; $C > 1,0$; và $D < 1,5$; trong đó: A = tốc độ truyền oxy của tấm ở 23°C và độ ẩm tương đối (RH) 50% mà không có màng phủ; B = tốc độ truyền oxy của tấm ở 23°C và RH 50% có màng phủ; C = Độ bền liên kết tính bằng N/15mm sau khi chất kết dính được làm đóng rắn hoàn toàn; D = Trọng lượng phủ được tính bằng g/m² (khô).

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến màng phủ ngăn khí, cụ thể là màng có khả năng chặn sự di chuyển của oxy, và màng này có thể được sử dụng để bọc và tạo ra các thuộc tính ngăn khí cho một loạt vật liệu, đặc biệt là dùng để đóng gói thực phẩm và dược phẩm, ở điều kiện mà cần phải loại bỏ hoặc hạn chế sự tiếp xúc với oxy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Từ lâu, các vật liệu nhựa tổng hợp đã được sử dụng cho việc đóng gói thực phẩm và các chất liệu khác, những chất liệu này cần sự bảo vệ khỏi tác hại của việc bung bề và hơi ẩm. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, người ta đã đánh giá cao việc nhiều thực phẩm và các chất liệu nhạy cảm khác tốt hơn khi được bảo vệ khỏi oxy khí quyển. Nhiều loại cấu trúc dạng tấm nhiều lớp đã được phát triển để đem lại các thuộc tính ngăn chặn và các tính năng khác thích hợp với mục đích đóng gói. Những tấm này có thể là dạng kết hợp bất kỳ của nền nhựa, kim loại hoặc nền xenluloza, và có thể bao gồm một hoặc nhiều lớp bao hoặc lớp bám dính. Những tấm mà bao gồm các màng polyme có các kim loại hoặc các hợp chất vô cơ, như silic oxit, được kết tụ lên trên đó đã được phát hiện là đem lại thuộc tính ngăn chặn chung tốt và được sử dụng rộng rãi. Tuy nhiên, chúng có thể mất khả năng ngăn chặn sự đi vào của toàn bộ oxy ở nhiệt độ cao, ví dụ, khi chất liệu được đóng gói được nấu trong bình cô công để tiệt trùng và/hoặc để nấu chín. Ngoài ra, lớp vô cơ của những loại tấm này thì khá giòn và có thể nứt hoặc vỡ khi tấm này bị uốn cong, gây ra hiện tượng mất các thuộc tính ngăn khí.

Gần đây hơn, màng phủ ngăn khí bao gồm đất sét được phân tán, đặc biệt là các hạt nano, và polyme ưa nước, như rượu polyvinyllic (PVA) hoặc copolyme rượu etylen-vinyllic (EVOH), đã được sử dụng, như được mô tả, ví dụ, trong US 6 599 622, EP 0 590 263, JP01313536A2, JP2007- 136984, EPO 479 031 hoặc US 4 818 782. Khi những chất này được sử dụng làm lớp phủ bề mặt, như được mô tả trong giải pháp kỹ thuật hiện có, thì không có vấn đề gì. Tuy nhiên, đã phát hiện được rằng, vì nhiều mục đích, thích hợp là màng phủ cần phải có lớp che đậy cũng như nền, và, nếu màng

phủ ngăn khí sẽ được kẹp giữa hai màng của tấm theo cách này, thì độ bền liên kết giữa các màng và màng phủ trở thành vấn đề.

Màng phủ ngăn khí bao gồm copolyme rượu polyvinyllic (PVA) và/hoặc rượu etylen vinyllic (EVOH) đã thể hiện là khó hợp thành và áp dụng một phương thức hữu hiệu mà tạo ra cả độ bền liên kết tốt giữa màng nhựa mềm dẻo và các thuộc tính ngăn khí thích hợp. Để đảm bảo đạt được sự ngăn chặn khí đủ, đặc biệt là trên các chất liệu màng mà có độ thấm khí tương đối cao, thì màng phủ ngăn khí thường được phủ ở mức trọng lượng phủ tương đối cao. Tuy nhiên, việc làm tăng trọng lượng phủ thường có hại cho độ bền liên kết giữa các màng và đòi hỏi vận tốc ép chậm hơn.

WO 2009/027648 bộc lộ việc để duy trì độ bền liên kết thích hợp của composit mà trong đó màng phủ ngăn khí được đặt giữa hai màng nhựa mềm dẻo bằng cách sử dụng chất kết dính, cần thiết là thể phân tán đất sét và thể phân tán hoặc dung dịch polyme cần phải được giữ tách biệt cho đến ngay trước khi chúng được phủ. WO 2009/098463 nêu lên rằng có thể đạt được độ bền liên kết thích hợp nếu poly(etylenimin) được bao hàm trong thể phân tán hoặc dung dịch polyme.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, đã phát hiện được rằng có thể thu được vật liệu dạng tấm mà đem lại sự cân bằng các thuộc tính thuận lợi nếu màng phủ được phủ sao cho :

$$X = (A/B)(C/D) > 200,$$

trong đó:

A = tốc độ truyền oxy của tấm này ở 23°C và RH 50% mà không có màng phủ;

B = tốc độ truyền oxy của tấm này ở 23°C và RH 50% có màng phủ; C = Độ bền liên kết tính bằng N/15mm sau khi chất kết dính được làm đóng rắn hoàn toàn;

D = Trọng lượng phủ tính bằng g/m² (khô);

với điều kiện là:

$$A/B > 75$$

$$C > 1,0$$

$$D < 1,5.$$

Mối tương quan giữa trọng lượng phủ, các thuộc tính ngăn chặn và độ bền liên kết đã được đánh giá và phát hiện được rằng khi quy trình điều chế vật liệu dạng tấm ngăn khí được cắt tía để đáp ứng tiêu chí đó, thì đạt được sự cân bằng tối ưu của các thuộc tính.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến quy trình nâng cao các thuộc tính ngăn khí của vật liệu dạng lớp composit trong khi đem lại độ bền liên kết thích hợp giữa hai màng nhựa mềm dẻo, mà trong đó màng phủ ngăn khí bao gồm đất sét và polyme được đặt giữa hai màng nhựa mềm dẻo, trong đó:

- a. màng polyme mềm dẻo thứ nhất được phủ bằng thể phân tán nước của đất sét, và PVA và/hoặc EVOH;
- b. màng phủ bám dính được phủ lên một trong hai hoặc cả hai phía đã được phủ của màng thứ nhất hoặc lên màng polyme mềm dẻo thứ hai; và
- c. màng thứ nhất và màng thứ hai được kết dính vào nhau, để đem lại vật liệu dạng tấm mà trong đó:

$$(A/B).(C/D) > 200,$$

và trong đó:

$$A/B > 75;$$

$$C > 1,0; \text{ và}$$

$$D < 1,5,$$

trong đó:

A là tốc độ truyền oxy của tấm này ở 23°C và 50%RH mà không có màng phủ;

B là tốc độ truyền oxy của tấm này ở 23°C và 50%RH có màng phủ; C là độ bền liên kết tính bằng N/15mm giữa màng nhựa mềm dẻo thứ nhất và thứ hai sau khi chất kết dính được làm đông rắn hoàn toàn; và D là trọng lượng phủ tính bằng g/m² (khô) của màng phủ ngăn khí.

Như vậy, thuận lợi là, sáng chế đem lại phương pháp tối ưu hóa độ dày của vật liệu phủ được phủ trong sản xuất vật liệu dạng tấm có các thuộc tính ngăn khí. Bằng

phương cách của sáng chế này, trọng lượng và/hoặc độ dày của màng ngăn được giảm thiểu một cách thuận lợi trong khi giữ lại được các thuộc tính ngăn chặn thích hợp.

Ngoài ra, cũng tạo ra được độ bền liên kết thích hợp giữa màng mềm dẻo được phủ và lớp nằm trên của màng. Do đó, có thể tạo ra vật liệu dạng tấm theo một phương thức hữu hiệu bằng cách sử dụng màng ngăn mỏng có tác dụng đem lại sự cải tiến đáng kể về các thuộc tính ngăn khí trong khi cũng đem lại độ bền liên kết tốt.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất vật liệu dạng tấm ngăn khí được điều chế theo quy trình của sáng chế. Theo một phương án, sáng chế đề xuất vật liệu dạng tấm ngăn khí, màng polyme mềm dẻo thứ nhất được phủ bằng lớp phủ chứa PVA và/hoặc EVOH được phân tán bằng đất sét, phía được phủ của màng polyme mềm dẻo thứ nhất được kết dính vào màng polyme mềm dẻo thứ hai thông qua lớp chất kết dính, mà trong đó:

$$(A/B).(C/D) > 200,$$

và trong đó:

$$A/B > 75;$$

$$C > 1,0; \text{ và}$$

$$D < 1,5$$

trong đó:

A = tốc độ truyền oxy của tấm này ở 23°C và RH 50% mà không có màng phủ;

B = tốc độ truyền oxy của tấm này ở 23°C và RH 50% có màng phủ; C = Độ bền liên kết tính bằng N/15mm sau khi chất kết dính được làm đông rắn hoàn toàn;

D= trọng lượng phủ được tính bằng g/m² (khô).

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến thực phẩm được đóng gói, dược phẩm hoặc các chất liệu được đóng gói khác nhạy cảm với oxy, trong đó việc đóng gói có sử dụng vật liệu ngăn khí theo sáng chế.

Theo một khía cạnh, sáng chế bao gồm quy trình điều chế màng phủ ngăn khí, bao gồm việc trộn dung dịch hoặc thể phân tán của PVA và/hoặc EVOH với thể phân tán nước của đất sét, và sau đó, thực hiện các bước:

1. phủ màng polyme mềm dẻo thứ nhất bằng hỗn hợp thu được;
2. phủ màng phủ bám dính lên một trong hai hoặc cả hai phía được phủ của màng thứ nhất hoặc lên màng polyme mềm dẻo thứ hai; và
3. kết dính màng thứ nhất và màng thứ hai với nhau, độ bền liên kết giữa hai màng là ít nhất bằng 1,0 N/15mm, tốt hơn, nếu là ít nhất bằng 1,5N/15mm, sau khi đạt được mức đóng rắn hoàn toàn của chất kết dính;

trong đó:

$$(A/B).(C/D) > 200,$$

A = Tốc độ truyền oxy của tấm (23°C/RH 50%) không có màng phủ;

B = Tốc độ truyền oxy của tấm có màng phủ;

C = Độ bền liên kết được tính bằng N/15mm;

D = Trọng lượng phủ tính bằng g/m² (khô);

với điều kiện là:

$$A/B > 75$$

$$C > 1,0$$

$$D < 1,5.$$

Theo một khía cạnh, quy trình điều chế màng phủ ngăn khí, bao gồm việc trộn dung dịch hoặc thể phân tán của PVA và/hoặc EVOH với thể phân tán nước của đất sét, và sau đó, trong vòng 24 giờ sau khi hoàn thành việc trộn, thì thực hiện bước: a. phủ màng polyme mềm dẻo thứ nhất bằng hỗn hợp thu được. Để thuận lợi, bước a. được thực hiện trong vòng 12 giờ, ví dụ, 6 giờ, đặc biệt là 2 giờ sau khi hoàn thành việc trộn. Theo phương án khác nữa, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế màng phủ ngăn khí, bao gồm việc trộn dung dịch hoặc thể phân tán của PVA và/hoặc EVOH với thể phân tán nước của đất sét, và sau đó, trong vòng 24 giờ sau khi hoàn thành việc trộn, thực hiện các bước: a. đến c. Để thu được vật liệu dạng tấm. Để thuận lợi, các bước a. đến c. được thực hiện trong vòng 12 giờ, ví dụ, 6 giờ, đặc biệt là 2 giờ sau khi hoàn thành việc trộn.

Vật liệu phủ được cung cấp một cách thuận lợi đến khách hàng ở dạng chế phẩm hai túi, một túi chứa dung dịch hoặc thể phân tán của PVA và hoặc EVOH, và túi còn lại chứa thể phân tán nước của đất sét.

Thời gian cần thiết để chất kết dính đóng rắn hoàn toàn sẽ thay đổi tùy thuộc vào bản tính của chất kết dính và các chuyên gia trong lĩnh vực này sẽ biết rõ. Ví dụ, có thể mất đến 10 ngày ở nhiệt độ trong phòng với các chất kết dính trên cơ sở isoxyanat thông thường, và lên đến 10 ngày ở 50°C với các loại isoxyanat béo 2 túi.

Khi chất kết dính chỉ được phủ lên màng thứ hai mà thôi, thì các bước a. và b. có thể được thực hiện theo trật tự bất kỳ. bước c, trong sự biến bất kỳ, được thực hiện sau các bước a. và b.

Không có hạn chế nào cụ thể về bản chất của PVA hoặc EVOH được sử dụng trong sáng chế, với điều kiện là nó có thể tạo dung dịch hoặc thể phân tán trong môi trường nước. Các polyme như vậy có tỷ lệ cao của các nhóm hydroxy tự do mà có thể tạo các liên kết hydro với các nhóm muối trong silicat kim loại và vì vậy mà đóng vai trò là tác nhân phân tán của silicat. Các ví dụ về những polyme như vậy được mô tả trong, ví dụ, US 6 599 622 hoặc EP00590263B1, nội dung bộc lộ của chúng thì được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Tốt hơn, nếu đất sét được sử dụng là dạng hạt nano. Đất sét dạng hạt nano là đất sét với hạt có ít nhất một kích thước nằm trong khoảng nanomet, tức là nhỏ hơn 100nm. Thông thường, các hạt đất sét dạng hạt nano có kích thước tối đa là nhỏ hơn 100nm, ví dụ, kích thước tối đa là nhỏ hơn 50nm, như kích thước tối đa là nhỏ hơn 20nm. Đồng thời, tốt hơn, nếu một phần của khoáng chất đất sét được xen vào giữa hoặc tróc ra trong suốt quá trình phân tán. Không có hạn chế nào về loại đất sét được sử dụng trong sáng chế này miễn là nó phân tán được đủ trong môi trường nước và nó có khả năng xen vào được hoặc bong ra được trong suốt quá trình phân tán. Ở dạng bị bong tróc, tỷ lệ khung hình của đất sét (tức là tỷ lệ giữa độ dài và độ dày của một 'tấm' đất sét) sẽ có ảnh hưởng đến mức ngăn oxy đạt được. Tỷ lệ khung hình càng lớn, thì tốc độ khuếch tán oxy thông qua màng phủ khô và tấm sẽ được giảm đi càng nhiều. Tốt hơn, nếu sử dụng khoáng chất đất sét với tỷ lệ khung hình từ 20 đến 10.000. Đặc biệt được ưu tiên là những chất khoáng có tỷ lệ khung hình lớn hơn 100. Các ví dụ về những loại đất sét thích hợp bao gồm kaolinit, montmorilonit, atapulgít, ilit, bentonit,

halloysit, kaolin, mica, bột biển và đất tẩy màu, nhôm silicat nung, nhôm silicat được hydrat hóa, magie nhôm silicat, natri silicat và magie silicat. Các ví dụ thương mại về những vật liệu thích hợp là Cloisite Na⁺ (sẵn có từ Southern Clay), Bentone ND (sẵn có từ Elementis). Trong số những chất này, đất sét montmorillonit, thì được ưu tiên, đất sét dạng hạt nano thì được ưu tiên nhất.

Chế phẩm phủ được phủ ở dạng dung dịch hoặc thể phân tán của đất sét và polyme trong dung môi thích hợp. Tốt hơn, nếu dung môi là nước, và càng tốt hơn, nếu nước, tùy ý chứa một lượng nhỏ của đồng dung môi có thể hòa tan được, như rượu (ví dụ etanol, n-propanol hoặc isopropanol) hoặc một keton (như axeton). Khi đồng dung môi có mặt, thì đồng dung môi này có thể là lên đến 75% (trọng lượng/trọng lượng) của toàn bộ chế phẩm. Tuy nhiên, được ưu tiên là hàm lượng của đồng dung môi là nhỏ hơn 50%, càng tốt hơn, nếu nhỏ hơn 50% của toàn bộ chế phẩm. Đồng dung môi được ưu tiên là rượu, tốt hơn, nếu là n-propanol, etanol hoặc isopropanol.

Nếu muốn, ngoài PVA và/hoặc EVOH ra, có thể đưa các polyme hoặc nhựa khác vào trong chế phẩm phủ, miễn là những nhựa đồng thời này là chính những chất tương thích trong chế phẩm cuối cùng. Các ví dụ về các polyme và nhựa như vậy bao gồm dung dịch acrylic, nhũ tương acrylic, polyeste, alkyt, sulphopolyeste, polyuretan, nhũ tương vinyl axetat, poly(vinyl butyral), poly(vinyl pyrrolidon), poly(etylen imin), polyamit, polysacarit, protein, epoxy, v.v. Cũng có thể đưa các tiền chất sol-gel vào trong những chế phẩm này, ví dụ sản phẩm thủy phân của tetraetyl orthosilicat.

Theo một phương án, màng polyme mềm dẻo thứ nhất được phủ bằng thể phân tán nước của (1) đất sét, (2) PVA và/hoặc EVOH, và (3) poly(etylenimin). Vật liệu phủ được cung cấp một cách thuận lợi đến khách hàng ở dạng chế phẩm đơn.

Tốt hơn, nếu tổng hàm lượng các chất rắn của chế phẩm phủ là từ 0,5 đến 15%; càng tốt hơn, nếu là từ 2 đến 8% (trọng lượng/trọng lượng), mức này là tương đối thấp, để làm trì hoãn hoặc ngăn ngừa sự khởi đầu sớm của quá trình gel hóa màng phủ, đây là kết quả của việc xây dựng cấu trúc được giữ đúng vị trí bởi các điện tích điện tĩnh yếu.

Theo một phương án, chất phủ được cung cấp đến người tiêu dùng ở dạng túi hai phần, phần thứ nhất chứa đất sét được phân tán, phần thứ hai là dung dịch nước của PVA và/hoặc EVOH và tùy ý là nhựa hòa tan và nhựa được phân tán khác.

Lượng polyme (tổng của PVA và/hoặc EVOH và các polyme và nhựa tùy ý) trong chế phẩm phủ thường là từ 40 đến 95% của tổng lượng chất rắn bao gồm polyme và đất sét, ví dụ, từ 50 đến 90%. Nói cách khác, tỷ lệ giữa đất sét và polyme thường là từ 1,5:1 đến 1:19, ví dụ, từ 1:1 đến 1:9. Để thuận lợi, lượng của đất sét trong chế phẩm phủ là từ 20 đến 45% của tổng lượng chất rắn bao gồm polyme và đất sét, đặc biệt là từ 35 đến 45%. Nói cách khác, để thuận lợi thì, tỷ lệ giữa đất sét và polyme là từ 1:5 đến 5:9, đặc biệt là từ 5:7 đến 5:9. Nồng độ của đất sét và polyme trong dung dịch sẽ phụ thuộc vào độ hòa tan/độ phân tán của chúng và cách mà chất phủ sẽ được phủ (phủ trực khắc lõm, phủ flexo, phủ màn, phủ lăn, phủ nhúng, phun, v.v.), tốt hơn, nếu lượng dung môi được sử dụng là lượng tối thiểu cần thiết để đạt được khả năng chảy đủ nhằm phủ nền một cách thích hợp. Nhìn chung, đất sét sẽ được sử dụng ở dạng 1,0-15% theo trọng lượng dung dịch/thể phân tán trong nước hoặc nước+đồng dung môi (trước khi bổ sung nó vào hợp phần chứa PVOH/EVOH), và điều này sẽ quy định các hàm lượng của các hợp phần còn lại.

Chế phẩm phủ của sáng chế bao gồm đất sét, thể phân tán hoặc dung dịch polyme và dung môi, do đó có thể được phủ lên nền bằng các phương tiện thông thường bất kỳ. Sau đó, có thể loại dung môi, ví dụ, bằng cách gia nhiệt, để cho màng chứa đất sét phân tán thông qua polyme trên nền. Sau đó, màng phủ ngăn khí thu được được kết dính vào tấm nhựa mềm dẻo khác nữa.

Độ dày của màng phủ của sáng chế sẽ phụ thuộc một phần vào khả năng của đất sét trong việc tạo lớp phủ cố kết liên tục. Tuy nhiên, nhìn chung, màng phủ cần phải từ 50nm đến 3000nm dày, ví dụ, từ 200 đến 2000nm dày. Thuận lợi là, quy trình của sáng chế giúp màng phủ được phủ ở độ dày tối ưu có tác dụng đem lại các thuộc tính ngăn khí thích hợp mà không cần màng phủ dày không cần thiết được phủ lên.

Các màng phủ được phủ ở trọng lượng màng ướt là nhỏ hơn 1,5 g/m² (khô), đặc biệt là 1,2 g/m² (khô), ví dụ 1,0 g/m² khô. Thuận lợi là, quy trình của sáng chế giúp cho có thể phủ được trọng lượng màng tối ưu. Trọng lượng màng có thể là số đo hữu ích hơn độ dày màng do tỷ trọng khác nhau của PVA (khoảng 1,3) và đất sét (đối với montmorillonit là 2,5).

Không có hạn chế nào cụ thể về bản chất của nền mềm dẻo, mặc dầu tốt hơn, nếu nó là màng nhựa, và vật liệu thích hợp bất kỳ dùng cho công dụng dự định có thể

được dùng đến. Tuy nhiên, khi chất được đóng gói bằng màng phủ của sáng chế là thực phẩm hoặc dược phẩm, thì thông thường sẽ được ưu tiên là màng nhựa hoặc nền khác cần phải là loại thực phẩm. Các ví dụ về những vật liệu thích hợp bao gồm: các polyolefin, như polyetylen hoặc polypropylen; các polyeste, như polyetylen terephthalat, polybutylen terephthalat hoặc polyetylen naphtenat; các polyamit, như nylon-6 hoặc nylon-66; và các polyme khác, như polyvinyl clorua, polyimit, polyme acrylic, polystyren, xenluloza, hoặc polyvinyliden clorua. Cũng có thể sử dụng các copolyme của từ hai monome tương thích bất kỳ trở lên được sử dụng để sản xuất những polyme này. Ngoài ra, chế phẩm của sáng chế có thể được đưa vào các tấm được tạo ra bằng kết dính bao gồm các nền giấy (như polyeste và bìa cứng được phủ polyolefin thường gặp trong đóng gói thực phẩm). Đặc biệt thích polyeste hơn.

Đã phát hiện được rằng sáng chế đặc biệt thích hợp cho việc sử dụng với các nền màng nhựa mềm dẻo mà có thuộc tính ngăn chặn oxy vốn tương đối kém. Theo một phương án, OTR của tấm chất liệu không có màng phủ là ít nhất $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{ngày}$ ở 23°C ở RH 50%, đặc biệt là ít nhất $80 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{ngày}$ ở 23°C ở mức RH 50%. Theo một phương án, OTR của tấm chất liệu không có màng phủ là ít nhất $1000 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{ngày}$ ở 23°C ở mức RH 50%.

Tốt hơn, nếu nền được xử lý bằng phương pháp phóng điện hoa ngay trước khi nó được phủ bằng chế phẩm của sáng chế. Quy trình này thì đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này và được mô tả, ví dụ, trong "Plastics Finishing and Decoration", do Donatas Satas biên tập, được xuất bản bởi Van Nostrand Reinhold Company năm 1986, ở các trang 80-86. Trong phần các ví dụ dưới đây, đối với việc xử lý phóng điện hoa, đạt được năng lượng bề mặt lớn hơn 50 Dyn/cm .

Hai màng polyme mềm dẻo có thể giống nhau hoặc chúng có thể khác nhau.

Không có hạn chế cụ thể nào về bản chất của chất kết dính được sử dụng, và chất kết dính bất kỳ thường được sử dụng cho việc kết dính hai màng nhựa trở lên có thể được dùng đến trong sáng chế. Các ví dụ về các chất kết dính thích hợp bao gồm những loại trên cơ sở dung môi (polyuretan) như những loại từ Henkel (Liofol UR3969/UR 6055, Liofol UR3640/UR6800, Liofol UR3894 UR6055), Rohm&Haas (Adcote 811/9L10) và Coim (CA2525/2526). Cũng có thể sử dụng chất kết dính polyuretan không có dung môi như Liofol 7780 UR6082, UR7750/UR6071 từ Henkel,

và Mor-Free ELM-415A/Mor-Free CR140 từ Rohm&Haas. Cũng như các chất kết dính polyuretan, các loại trên cơ sở epoxy như Lamal 408-40A/C5083 có thể được dùng đến. Các chất kết dính nước, như Aqualam 300A/300D, một loại epoxy từ Rohm&Haas cũng có thể được sử dụng.

Chất kết dính có thể được phủ trực tiếp lên một trong các màng và sau đó, được kết dính vào màng phủ ngăn khí trên màng còn lại, hoặc nó có thể được phủ lên màng phủ ngăn khí trên một màng và sau đó, được kết dính vào màng còn lại. Trong trường hợp bất kỳ, trật tự của các lớp sẽ là: màng nhựa; màng phủ ngăn khí; chất kết dính; và màng nhựa khác. Nếu muốn, các lớp của các chất liệu khác có thể được xen vào giữa hai lớp bất kỳ trong số những lớp này, hoặc trên một trong hai mặt của hai nền màng nhựa mềm dẻo có màng ngăn giữa chúng.

Hợp phần A/B về cơ bản là thừa số 'nâng cao sức ngăn'; tỷ lệ của tốc độ truyền oxy thu được khi không có, và có, màng ngăn. Thừa số này cần phải lớn hơn 75, đặc biệt là lớn hơn 100. Tốc độ truyền oxy tính bằng $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{ngày}$ được đo ở 23°C và độ ẩm tương đối 50% (RH) theo phương pháp tiêu chuẩn bất kỳ mà chuyên gia trong lĩnh vực này đã biết. Ví dụ, các phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn ASTM thích hợp bao gồm:

- Phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn D3985 dùng cho tốc độ truyền khí oxy thông qua màng nhựa và tấm bằng cách sử dụng cảm biến đo culông;
- Phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn F1927 dùng để xác định tốc độ truyền khí oxy, độ thấm và tình trạng thấm ở độ ẩm tương đối được kiểm soát thông qua các vật liệu ngăn bằng cách sử dụng thiết bị phát hiện đo culông; và
- Phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn F2622 dùng cho tốc độ truyền khí oxy thông qua màng nhựa và tấm bằng cách sử dụng các cảm biến khác nhau.

Theo một phương án, A/B là ít nhất bằng 300, ví dụ, ít nhất bằng 400.

Đối với tấm PET-PE không có lớp ngăn, tốc độ truyền oxy thường là $100 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{ngày}$. Vì vậy, điều này có nghĩa là tốc độ truyền oxy tối đa với màng ngăn của sáng chế này sẽ là $1,33 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{ngày}$.

C là số liệu về độ bền liên kết, được tính bằng N/15mm, đây là lực cần thiết để tách màng polyme mềm dẻo thứ hai khỏi màng polyme mềm dẻo được phủ thứ nhất.

Độ bền liên kết có thể được đo bằng cách ghi lại lực (bằng đơn vị là N/15mm, khi dải rộng 15mm của tấm này được thử nghiệm) cần thiết để tách 2 lớp của tấm trong kiểm nghiệm T-peel (kéo bóc). Vận tốc tách được sử dụng trong các ví dụ là 200 mm/phút và công cụ được sử dụng là căng kế JJ Lloyd LRX, được trang bị cảm biến lực 50N. Kiểm nghiệm T-peel là thử nghiệm đã được nhận biết rõ ràng trong ngành đóng gói. Trị số tối thiểu của C là 1,0N/15mm, mức này được xem là tối thiểu cần thiết để đem lại độ bền tấm tạo ra tính toàn vẹn thích hợp của gói hoàn thành.

Để thuận lợi, C là ít nhất bằng 1,2 N/15mm, đặc biệt là ít nhất bằng 1,5 N/15mm.

Quan trọng là phải lưu ý rằng thuật ngữ D, dùng cho trọng lượng màng khô, là rất quan trọng khi những màng phủ này thường có hàm lượng chất rắn là nhỏ hơn 10% (trọng lượng/trọng lượng) khi được phủ hoặc bằng quy trình phủ trực khắc lõm hoặc quy trình phủ flexo, và do đó, không chắc là các độ dày màng khô dày đặc biệt sẽ có khả năng tháo dỡ được trên thực tế. Ví dụ, màng phủ có 6% (trọng lượng/trọng lượng) các chất rắn của hỗn hợp 75/25 của PVA đất sét khi được phủ ở độ dày màng 10 micron sẽ tháo dỡ 0,61 g/m² của PVA & đất sét (bù trừ vào tỷ trọng của PVA và đất sét; 1,26 và 2,5 g/cm³).

Sáng chế được minh họa thêm bằng các ví dụ không hạn chế dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tốc độ truyền oxy của các mẫu được phủ được xác định trên thiết bị thử nghiệm độ thấm khí Mocon Oxtran 2/21 ở 23°C và độ ẩm tương đối 50%. Các màng phủ được phủ bằng No.2 K-bar (12 micron) và được làm khô trong dòng không khí ẩm (vết in thí nghiệm được làm khô bằng máy sấy tóc).

Màng nền PET (polyetylen terephthalat) được sử dụng trong các ví dụ là a màng Melinex 800 dày 12 micron mới được xử lý bằng phương pháp phóng điện hoa thu được từ DuPont.

Màng nền OPP (polypropylen có định hướng) được sử dụng là màng MB400 dày 25 micron thu được từ Exxon Mobil Chemical.

Màng PE được sử dụng trong các ví dụ để điều chế các tấm được tạo ra bằng kết dính là màng LDPE 30µm loại làm thành tấm thu được từ BPI.

Các tấm được điều chế bằng cách phủ màng phủ lên mặt được xử lý của màng này; chất kết dính được phủ trên lớp trên cùng của màng phủ đã được làm khô và sau đó, ép lớp vào mặt đã được xử lý của màng poly(eten) cỡ 30 μ m. Chất kết dính được sử dụng được cung cấp bởi Henkel, UR3969/6055, được điều chế theo những chỉ dẫn của nhà sản xuất và được phủ để đạt được trọng lượng màng cuối cùng là 2,5 g/m². Sau đó, các tấm được cất trữ trong 10 ngày ở 25°C để đảm bảo sự đóng rắn hoàn toàn của chất kết dính trên cơ sở isoxyanat.

Sau đó, các tấm được thử nghiệm về độ bền liên kết (N/15mm) và tính năng ngăn oxy (cm³/m²/24 giờ ở 23°C và RH 50%). Khi màng rách (FT) trong suốt kiểm nghiệm độ bền liên kết, điều đó cho thấy rằng sự liên kết chất kết dính mạnh hơn màng nhựa và vì vậy, độ bền liên kết nhất thiết phải lớn hơn 1,5N/15mm, và có thể vượt quá 3,0N/15mm. Độ bền liên kết được đo cuối cùng (M) trước khi màng rách được ghi lại.

Các chế phẩm phủ 1 đến 15 được điều chế bằng cách trộn dung dịch PVA/EVOH có 11% các chất rắn với thể phân tán đất sét có hàm lượng các chất rắn là 4%. Dung dịch polyme chứa 1,65% Mowiol 3-96, 9,35% Exceval AQ-4104, và 15% n-propanol. Phần còn lại của dung dịch là nước đã được khử ion. Thể phân tán đất sét chứa 4% (trọng lượng/trọng lượng) Cloisite Na⁺ và 20% isopropanol; phần còn lại là nước đã được khử ion. Đất sét được phân tán bằng cách sử dụng thiết bị trộn có độ cắt cao (Dispermat CV).

Các màng phủ được điều chỉnh đến độ nhớt phủ trực khắc lổm (thời gian chảy 19/20 giây từ cốc Zahn-2) bằng cách pha loãng bằng hỗn hợp 80/20 (trọng lượng/trọng lượng) gồm nước đã được khử ion và isopropanol.

Bảng 1 dưới đây cung cấp chi tiết về những màng phủ này, cùng với tính năng ngăn oxy của chúng, độ bền liên kết và trị số X được tính.

Bảng 1

Tính năng của các tấm ngăn

Màng phủ	Hàm lượng chất rắn (% trọng lượng/trọng lượng)* / trọng lượng	Hàm lượng tương đối của đất sét (% trọng lượng/trọng lượng các	Nền	OTR	Độ bền liên kết; ngay sau khi điều chế	Độ bền liên kết; sau 1 tuần được trộn	Độ bền liên kết; sau 2 tuần	x
----------	---	--	-----	-----	--	---------------------------------------	-----------------------------	---

	màng khô (g/m ²)	chất rắn)					được trộn	
Không có	0	0	PET	102	FT;M=3,2	-	-	-
Không có	0	0	OPP	1350	FT;M=4,2	-	-	-
Không có	0	0	PE	1600	FT;M=3,8	-	-	-
1	9,0/1,08	0	PET	1,52	1,3	1,4	1,3	81
2	9,0/1,08	10	PET	0,63	1,4	1,2	1,2	210
3	8,7/1,04	15	PET	0,51	1,8	1,2	1,3	346
4	8,1/0,97	20	PET	0,26	1,6	1,2	1,1	647
5	7,4	25	PET	0,24	FT;M=2,7	FT;M=3,3	1,4	1289
6	7,0/0,84	30	PET	0,15	FT;M=2,8	1,7	1,8	2267
7	6,6/0,79	35	PET	0,16	FT;M=3,0	2,7	2,8	2421
8	5,5/0,66	40	PET	0,19	2,3	1,7	1,9	1870
9	5,2/0,62	45	PET	0,17	1,7	1,8	1,9	1645
10	4,9/0,59	50	PET	0,38	1,4	1,2	1,8	637
11	4,8/0,58	55	PET	0,50	0,7T	0,5	0,6	246
12	4,5/0,054	60	PET	0,82	<0,1T	<0,1T	<0,1T	-
13	5,5/0,66	40	OPP	1,44	0,4T	-	-	568
14	5,5/0,66	40	PE	1,38	1,2	-	-	2108
15	Std. 2- pack/0,66	27,5	PET	0,36	FT;M=2,8	FT;M=3,0	1,1	1202

5 * Hàm lượng chất rắn thay đổi do thực hiện những điều chỉnh để đạt được độ nhót phủ (phủ trực khắc lõm).

† Các số liệu được ghi chú nằm ngoài các giới hạn được định nghĩa trên đây.

Chế phẩm “Std 2-pack” được đề cập đến trong bảng 1 là màng ngăn 2 túi do Sun cung cấp, dưới tên thương mại 'SunBar™ O₂ Barrier Coating' (số tham chiếu: 30504308 và 90108385)

Để minh họa tốt hơn về ảnh hưởng của nồng độ đất sét đối với tính năng ngăn oxy, các chế phẩm phủ 2 đến 10 được phủ lên trên màng OPP dày 25 micron (MB400)

ở 12 g/m² (ướt) và tốc độ truyền oxy được ghi nhận. Các kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2

Các tốc độ truyền oxy trên OPP

Màng phủ	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OTR	1,29	1,25	0,63	0,58	1,04	1,06	1,44	2,31	3,22

Xem xét những kết quả chứa trong các bảng 1 và 2, nồng độ được ưu tiên của đất sét (trên tổng lượng chất rắn) thì tốt hơn, nếu nằm trong khoảng từ 20 đến 45%.

Để hiểu thêm tính năng có thể có của những màng phủ này, tốc độ truyền oxy trên PET được phủ được đo ở 23°C & 75% RH. Các kết quả được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3

Các tốc độ truyền oxy trên PET ở 75% RH

Màng phủ	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OTR	22,13	19,02	12,65	10,67	8,00	6,50	6,37	5,67	7,15

Các kết quả này cho thấy rằng ở RH cao, thì thu được tính năng tối ưu với nồng độ đất sét là 35-45%.

Do đó, đối với cả tính năng ngăn chặn tối đa và tính năng độ bền liên kết tấm, với các màng phủ được điều chế theo quy trình được mô tả ở đây (với các hợp phần như đã được chỉ ra), thì nồng độ tương đối của đất sét nằm trong khoảng 25-45% (trọng lượng/trọng lượng) sẽ tỏ ra là tối ưu.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình nâng cao các thuộc tính ngăn khí của vật liệu dạng lớp composit trong khi tạo ra độ bền liên kết thích hợp giữa hai màng nhựa mềm dẻo, trong đó màng phủ ngăn khí chứa đất sét và polyme được định vị giữa hai màng nhựa mềm dẻo, trong đó:

(a) phủ màng polyme mềm dẻo thứ nhất bằng thể phân tán chứa nước bao gồm đất sét, và PVA (rượu polyvinyllic) và/hoặc EVOH (copolyme rượu etylen-vinyllic);

(b) phủ màng phủ bám dính lên một hoặc cả hai phía đã được phủ của màng thứ nhất hoặc lên màng polyme mềm dẻo thứ hai; và

(c) dính màng thứ nhất với màng thứ hai, để tạo ra vật liệu dạng lớp mà trong đó:

$$(A/B) \cdot (C/D) \geq 1500;$$

và trong đó:

$$A/B > 75;$$

$$C > 1,0; \text{ và}$$

$$D < 1,5, \text{ trong đó:}$$

A là tốc độ truyền oxy của vật liệu dạng lớp này ở 23°C và độ ẩm tương đối (RH) là 50% mà không có màng phủ;

B là tốc độ truyền oxy của vật liệu dạng lớp này ở 23°C và RH là 50% mà có bao gồm màng phủ;

C là độ bền liên kết tính theo N/15mm giữa các màng nhựa mềm dẻo thứ nhất và thứ hai sau khi chất kết dính đã được hóa rắn hoàn toàn; và

D là trọng lượng màng phủ tính theo g/m² (khô) của màng phủ ngăn khí;

trong đó PVA và/hoặc EVOH là dung dịch hoặc thể phân tán chứa nước; và

trong đó thể phân tán chứa nước bao gồm đất sét và dung dịch hoặc thể phân tán chứa nước bao gồm PVA và/hoặc EVOH được trộn với nhau trước bước (a).

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó C, độ bền liên kết giữa hai màng, lớn hơn 1,5N/15mm sau khi chất kết dính đã được hóa rắn hoàn toàn.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó một lượng hoặc toàn bộ lượng đất sét được chèn vào giữa hoặc được bóc tách trong suốt quá trình phân tán.
4. Quy trình theo điểm 1, trong đó đất sét có tỷ lệ hình thái nằm trong khoảng từ 20 đến 10.000.
5. Quy trình theo điểm 1, trong đó lượng polyme nằm trong khoảng từ 40 đến 95% tính theo tổng lượng chất rắn bao gồm polyme và đất sét.
6. Quy trình theo điểm 1, trong đó lượng polyme nằm trong khoảng từ 50 đến 90% tính theo tổng lượng chất rắn bao gồm polyme và đất sét.
7. Quy trình theo điểm 1, trong đó lượng polyme nằm trong khoảng từ 20 đến 45% tính theo tổng lượng chất rắn bao gồm polyme và đất sét.
8. Quy trình theo điểm 1, trong đó độ dày của màng phủ nằm trong khoảng từ 50nm đến 3000nm.
9. Quy trình theo điểm 6, trong đó độ dày của màng phủ nằm trong khoảng từ 200nm đến 2000nm.
10. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước (a) được thực hiện trong vòng 24 giờ sau khi hoàn thành việc trộn.
11. Quy trình theo điểm 10, trong đó các bước (a), (b) và (c) được thực hiện trong vòng 24 giờ sau khi hoàn thành việc trộn.
12. Quy trình theo điểm 11, trong đó các bước (a), (b) và (c) được thực hiện trong vòng 6 giờ sau khi hoàn thành việc trộn.