



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

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



1-0028611

(51)<sup>7</sup> **B32B 27/00**; B32B 27/28; B32B 27/18; (13) **B**  
B29C 55/12; B32B 27/08

(21) 1-2018-04168

(22) 20/09/2018

(45) 25/06/2021 399

(43) 26/11/2018 368A

(73) Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)  
A18, Số 18, đường Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Thanh Tùng (VN); Nguyễn Văn Khôi (VN); Trần Vũ Thắng (VN); Trịnh Đức Công (VN); Hoàng Thị Phương (VN); Phạm Thị Thu Hà (VN); Nguyễn Quang Huy (VN); Nguyễn Trung Đức (VN); Nguyễn Thị Thức (VN); Đỗ Công Hoan (VN); Nguyễn Thị Miên (VN); Phạm Thu Trang (VN).

#### (54) MÀNG POLYME ĐA LỚP KÍN KHÍ

(57) Sáng chế đề cập đến màng polyme đa lớp kín khí dùng để chế tạo bao bì, màng này bao gồm:

- một lớp chống thấm khí được làm bằng hỗn hợp polyamit/etylen vinyl ancol (PA6/EVOH) được bố trí ở giữa màng polyme đa lớp với lượng từ 15 đến 40% khối lượng, trong đó tỷ lệ khối lượng của PA6/EVOH nằm trong khoảng từ 9/1 đến 1/1;

- hai lớp nhựa kết dính được bố trí ở hai bề mặt của lớp chống thấm khí để kết dính lớp chống thấm khí với lớp ngoài cùng, mỗi lớp này được làm bằng nhựa polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng ghép với anhydric maleic (LLDPE-g-MAH), mỗi lớp có mặt với lượng bằng nhau và bằng từ 5 đến 15% khối lượng; và

- hai lớp ngoài cùng có tác dụng chống thấm ẩm, chịu dung môi và gia cường, mỗi lớp này được làm bằng nhựa polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE), mỗi lớp có mặt với lượng bằng nhau và bằng từ 30 đến 40% khối lượng.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến màng polyme đa lớp, kín khí, chắn ẩm đặc biệt thích hợp làm màng bao gói bảo quản nông sản khô, cụ thể là đề cập đến màng polyme đa lớp kín khí, chắn ẩm trên cơ sở nhựa polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE), polyamit (PA6) và etylen vinyl ancol (EVOH).

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Các màng polyme đa lớp để bảo quản, bọc các thực phẩm khô, chẳng hạn nông sản khô, được mong muốn là có độ chắn ẩm và chắn khí cao, để cách ly hoàn toàn vật cần bảo quản với môi trường bên ngoài.

US 7560151 B2 đề cập đến bao bì polyme đa lớp có tính chắn khí được tạo ra bằng công nghệ đúc thổi đa lớp, trong đó lớp ngoài và lớp trong cùng có sử dụng nhựa polyetylen terephthalat (PET), lớp ở giữa là tổ hợp vật liệu polyme của polyeste (PET, polycacbonat – polyetylen terephthalat (PC-PET), copolyme của xyclohexan đimetyanol/PET (PETG), polyetylen naphtalat (PEN), polybutylen terephthalat (PBT)) và polyamit (PA6). Tổng chiều dày của bao bì là 0,051 cm, trong đó chiều dày lớp ở giữa chiếm 5% tổng chiều dày. Một ví dụ điển hình của loại bao bì này là bao bì 3 lớp được chế tạo, trong đó lớp ngoài và lớp trong là nhựa PET và lớp ở giữa là tổ hợp polyme PA6/PEN. Kết quả đo độ thấm khí O<sub>2</sub> của mẫu bao bì này là 0,016 ml/pkg/ngày, thấp hơn so với mẫu bao bì được làm bằng PET (0,0296 ml/pkg/ngày), nhưng lại cao hơn so với mẫu bao bì được làm bằng PA6 (0,0085 ml/pkg/ngày). Độ thấm khí CO<sub>2</sub> của các mẫu cũng có xu hướng tương tự như độ thấm khí O<sub>2</sub>. Tuy nhiên, màng này không thuận lợi cho quá trình hàn và in do đặc tính vốn có của màng PET. Ngoài ra, do sự khác nhau về cấu tạo mạch polyme nên sự liên kết giữa các lớp màng khác loại không đủ bền, dẫn đến làm giảm độ bền và hiệu quả của màng thành phẩm.

Nhìn chung, các polyolefin, chẳng hạn polyetylen, và các loại màng polyme khác có các đặc tính chắn ẩm, chắn khí khác nhau và thường chỉ có một đặc tính ưu việt, tức là chắn ẩm tốt thì thường chắn khí sẽ kém và ngược lại. Vì lý do này, tùy theo đặc trưng của vật liệu cần thiết kế mà sử dụng kết hợp các màng khác loại lại với nhau. Các lớp màng đa lớp tận dụng được các đặc tính tốt của từng loại màng

nhưng do bản chất thành phần tạo màng (tính phân cực) khác nhau nên khả năng bám dính giữa các lớp màng cũng thay đổi, tính chất mong muốn của màng thành phẩm phụ thuộc nhiều vào tỷ lệ có mặt của từng lớp màng. Như vậy, màng đa lớp có nhược điểm vốn có là dễ có nguy cơ tách màng, giảm độ bền cơ lý và khó khống chế chất lượng màng thành phẩm do không có khảo sát đầy đủ về tương tác giữa các lớp màng đơn lẻ.

Để làm màng bảo quản thực phẩm khô, hoặc nông sản khô, đặc biệt là các màng để bảo quản hút chân không, màng này cần đảm bảo độ chắn khí và chắn ẩm tốt, dễ hàn, độ trong suốt cao để đảm bảo tính thẩm mỹ, độ bền cao để đảm bảo an toàn theo thời gian sử dụng và vận chuyển. Ngoài ra, ưu tiên phát triển các màng trên cơ sở polyolefin do chúng có giá rẻ, dễ hàn và dễ in.

Như vậy, mặc dù có nhiều loại màng chắn khí, chắn ẩm nhưng vẫn có nhu cầu về loại màng mới có giá rẻ, đảm bảo hiệu quả chắn ẩm, chắn khí mới, được cải thiện cả về chất lượng và tính thẩm mỹ.

#### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Mục đích của sáng chế là khắc phục nhược điểm dễ bong tách lớp, giảm độ bền cơ lý và tăng hiệu quả kín khí, chắn ẩm, dễ in. Mục đích này đạt được bằng cách đề xuất màng kín khí chắn ẩm 5 lớp, là tổ hợp của các lớp vật liệu khác nhau được chọn từ LLDPE, PA, EVOH và LLDPE ghép anhydric maleic. Cụ thể, sáng chế đề xuất màng polyme đa lớp kín khí dùng để chế tạo bao bì, màng này bao gồm:

- một lớp chống thấm khí được làm bằng hỗn hợp (hỗn hợp polyme) polyamit/etylen vinyl ancol (PA6/EVOH) được bố trí ở giữa màng polyme đa lớp với lượng từ 15 đến 40% khối lượng, trong đó tỷ lệ khối lượng của PA6/EVOH nằm trong khoảng từ 9/1 đến 1/1;

- hai lớp nhựa kết dính được bố trí ở hai bề mặt của lớp chống thấm khí để kết dính lớp chống thấm khí với lớp ngoài cùng, mỗi lớp này được làm bằng nhựa polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng ghép với anhydric maleic (LLDPE-g-MAH), mỗi lớp có mặt với lượng bằng nhau và bằng từ 5 đến 15% khối lượng; và

- hai lớp ngoài cùng có tác dụng chống thấm ẩm, chịu dung môi và gia cường, mỗi lớp này được làm bằng nhựa polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE), mỗi lớp có mặt với lượng bằng nhau và bằng từ 30 đến 40% khối lượng.

Theo một phương án được ưu tiên, màng polyme đa lớp kín khí theo sáng chế chứa lượng lớp chống thấm khí với lượng là 20% khối lượng; hai lớp nhựa kết dính với tổng lượng là 16% khối lượng; hai lớp ngoài cùng với tổng lượng là 64% khối lượng;

Theo một phương án ưu tiên, tốt nhất nếu tỷ lệ khối lượng của PA6/EVOH là 3/1.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Trong sáng chế này, việc mô tả vị trí tương đối của các lớp màng được hiểu theo cách người nhìn vào mặt cắt ngang của màng polyme đa lớp. Mỗi lớp màng hiển nhiên có 2 bề mặt, các lớp màng được mô tả theo cách mà có bề mặt lớp này tiếp xúc lớp kia, nhưng thực tế là khoảng cách giữa các lớp rất nhỏ, các lớp liên kết với nhau một cách chặt chẽ thành lớp màng đồng nhất. Lớp ngoài cùng được hiểu là vị trí tương đối theo lớp giữa.

Lớp chính giữa của màng được làm từ hỗn hợp polyme PA6 và EVOH, có tác dụng chắn khí, chắn dung môi.

Nhựa etylen – vinyl ancol (EVOH) là một copolyme tinh thể, có khả năng chắn khí và chắn dung môi tốt nhất hiện nay được sử dụng trong lĩnh vực sản xuất bao bì. Tuy nhiên, trở ngại lớn nhất của vật liệu này là khả năng hút ẩm cao và tính chắn khí giảm khi tiếp xúc với môi trường ẩm cao. So với EVOH, PA6 là một polyme bán tinh thể, thể hiện tính chắn ẩm tốt nhưng chắn khí O<sub>2</sub> và CO<sub>2</sub> kém. Do vậy, việc kết hợp EVOH với PA6 có thể tạo ra một loại vật liệu vừa có tính chất cơ học cao, vừa có tính chắn khí, chắn dung môi, chắn ẩm tốt, phù hợp cho các ứng dụng đòi hỏi tránh khí như bao bì bao gói thực phẩm hoặc bao bì bảo quản nông sản khô. Ngoài ra, do cấu trúc hóa học của PA6 và EVOH, hai polyme này có thể tương hợp với nhau trong quá trình trộn hợp do sự hình thành liên kết hydro giữa các nhóm amin của PA6 và các nhóm hydroxyl của EVOH. Khả năng tương hợp của hỗn hợp polyme PA6/EVOH phụ thuộc vào tỷ lệ nhóm amin của PA6 và nhóm hydroxyl của EVOH. Ngoài ra, hàm lượng etylen trong EVOH cũng ảnh hưởng đến tính tương hợp của hỗn hợp polyme, hàm lượng etylen càng cao thì tính tương hợp càng thấp. Tỷ lệ phối trộn giữa chúng cũng ảnh hưởng mạnh đến độ bền cơ lý. Vì vậy, khảo sát tỷ lệ này là một nhiệm vụ quan trọng để hoàn thành sáng chế. Tốt nhất nếu EVOH có hàm lượng etylen từ 28 đến 32% mol, xét về góc độ nguồn

nguyên liệu sẵn có và tính tương thích cao.

Hỗn hợp polyme PA6/EVOH được tạo ra bằng cách ép đùn trực vít PA6 và EVOH ở nhiệt độ nóng chảy thích hợp, chẳng hạn từ 210 đến 240°C, cắt tạo hạt, sấy khô và bảo quản để sử dụng. Để tìm ra tỷ lệ phối trộn thích hợp giữa PA6 và EVOH mà không ảnh hưởng quá nhiều đến độ bền cơ lý, các mẫu hỗn hợp polyme được tạo ra với các tỷ lệ phối trộn khác nhau. Tỷ lệ khối lượng PA6/EVOH trong các hỗn hợp polyme lần lượt là 100/0, 90/10, 80/20, 75/25, 50/50 và 0/100. Khả năng tương hợp của hai nhựa PA6 và EVOH được đánh giá thông qua chỉ số chảy và độ bền kéo đứt. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

*Bảng 1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất phụ gia đến tính chất của mẻ cái*

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ PA6/EVOH	Chỉ số chảy (240°C, 5kg), g/10 phút	Độ bền kéo đứt $\sigma$ , MPa	Độ giãn dài khi đứt $\epsilon$ , %
CT1	100/0	88,4	60,4	29,5
CT2	90/10	80,1	58,7	42,5
CT3	80/20	72,5	52,6	58,6
CT4	75/25	69,2	48,6	74,2
CT5	50/50	51,4	32,4	68,4
CT6	0/100	12,6	25,1	17,2

Kết quả cho thấy khi hàm lượng EVOH tăng từ 0 đến 25% thì giá trị độ bền kéo đứt giảm nhẹ, độ giãn dài khi đứt tăng. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng EVOH lên cao hơn 25% thì cả độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt đều giảm mạnh. Điều này cho thấy khả năng tương hợp của hỗn hợp PA6/EVOH sẽ thay đổi theo tỷ lệ nhóm -NH của PA6 và nhóm -OH của EVOH. Ở một tỷ lệ nhóm -NH/ nhóm -OH nhất định thì mức độ tương hợp giữa hai pha trong quá trình trộn hợp là tốt nhất.

Khi tăng hàm lượng EVOH cao hơn 25% thì các tương tác hydro nội phân tử giữa các nhóm -OH chiếm ưu thế, hình thành các vùng giàu cấu tử EVOH trong pha nền PA6 làm cho tính chất cơ lý của hỗn hợp polyme giảm. Với tỷ lệ PA6/EVOH 75/25, hỗn hợp polyme có sự tương hợp tốt nhất. Ở tỷ lệ này, tính chất cơ lý của hỗn hợp polyme đạt giá trị cao nhất, sự phân tán của pha EVOH trong pha nền PA6 đồng đều hơn.

Chính vì vậy, tỷ lệ khối lượng của PA6/EVOH tốt nhất là nằm trong khoảng từ 9/1 đến 1/1, đặc biệt là bằng 3/1.

Tổng lượng của lớp giữa (lớp chống thấm khí) làm bằng hỗn hợp (hỗn hợp polyme) polyamit/etylen vinyl ancol (PA6/EVOH) từ 15 đến 40% khối lượng, tốt nhất là bằng 20%, tính theo tổng khối lượng của màng đa lớp. Lượng lớn hơn 40% không được ưu tiên do làm tăng giá thành sản phẩm và làm giảm độ bền chống ẩm. Lượng dưới 15% không được ưu tiên vì làm giảm khả năng chống thấm khí.

Hai lớp ngoài cùng của màng polyme đa lớp theo sáng chế được làm từ LLDPE, là loại vật liệu rẻ tiền, chắn ẩm tốt, độ bền cơ lý tốt, dễ in và có độ trong suốt cao. Vì vậy, nó được chọn làm lớp ngoài cùng (tiếp xúc với bên ngoài) và lớp trong cùng (tiếp xúc với đồ cần bảo quản).

Do đặc tính phân cực của lớp giữa và lớp ngoài cùng, nên khả năng liên kết của chúng rất thấp. Chính vì vậy, sáng chế đề xuất sử dụng hai lớp kết dính ở hai bề mặt của lớp giữa để kết dính lớp giữa với hai lớp ngoài cùng. Lớp kết dính cần có khả năng tương hợp với cả hai lớp vật liệu này, chính vì thế, LLDPE ghép anhydric maleic được chọn làm lớp kết dính. Lượng của mỗi lớp kết dính bằng nhau và bằng từ 5 đến 15% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của màng đa lớp. Lượng nhỏ hơn 5% không được ưu tiên do có xu hướng tách lớp, làm giảm độ bền. Lượng lớn hơn 15% không được ưu tiên do làm giảm lượng của các thành phần còn lại, gián tiếp giảm độ kín khí và các đặc tính mong muốn của màng đa lớp thành phẩm. Theo một phương án ưu tiên nhất, lượng của mỗi lớp kết dính là 8% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của màng đa lớp.

Màng polyme đa lớp kín theo sáng chế được tạo ra bằng cách thổi ghép màng từ các hợp phần đơn lẻ tương ứng với thành phần của từng lớp, dưới dạng các hạt nhựa. Hạt nhựa để tạo ra từng lớp của màng đa lớp kín khí được tạo ra từ trước bằng cách sử dụng máy ép đùn trục vít.

Thổi màng polyme đa lớp từ các hạt nhựa (hỗn hợp polyme)

Quá trình thổi màng được thực hiện trên thiết bị ép đùn thổi màng đa lớp, với cấu trúc thành phần các lớp như nêu trong phần yêu cầu bảo hộ. Thông số công nghệ của quá trình thổi màng được điều chỉnh phù hợp với từng lớp màng. Lượng của các màng được điều chỉnh dễ dàng nhờ tốc độ đùn thổi. Các kỹ thuật và thiết bị

đùn thổi màng đa lớp cũng như cách thức vận hành đã được biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Ví dụ 1: Chế tạo các mẫu màng polyme đa lớp kín khí

Quá trình thổi màng đa lớp kín khí trên cơ sở hạt hỗn hợp polyme PA6/EVOH, tỷ lệ khối lượng PA6/EVOH=75/25 (nhựa PA6 tên thương mại Novamid 2430A-1 hãng DMS, nhựa EVOH tên thương mại EVOH SP451, hãng Kuraray nhật bản), hạt LLDPE (tên thương mại LLDPE CD 18N, hãng Qamar) và hạt LLDPE-g-MAH (tên thương mại Ssailing 11016 hãng Ssailing) được thực hiện trên thiết thổi màng đa lớp 5 trục vít, thông số của 5 trục vít trong thiết bị thổi màng như sau: trục vít 1 và 5 có đường kính 50mm, tỷ lệ L/D (dài/đường kính) = 30, nhiệt độ các vùng gia nhiệt là 180, 190, 200, 210°C, tốc độ trục vít 100 vòng/phút ; trục vít 3 có đường kính 50mm, tỷ lệ L/D=30, nhiệt độ các vùng gia nhiệt là 210, 220, 230, 240°C, tốc độ trục vít 60 vòng/phút. Trục vít 2 và 4 có đường kính trục 65mm với tỷ lệ L/D=32, nhiệt độ các vùng gia nhiệt là 180, 190, 200, 210°C, tốc độ trục vít 25 vòng/phút. Thành phần nguyên liệu trong các mẫu màng được nêu trong Bảng 2.

Bảng 2. Thành phần đơn phối liệu chế tạo màng đa lớp

Ký hiệu mẫu	Lượng lớp polyme hỗn hợp PA6/EVOH trong màng, %	Lớp	Thành phần nguyên liệu
M10	10	1	37% LLDPE
		2	8% LLDPE-g-MAH
		3	10% vật liệu hỗn hợp của PA6/EVOH
		4	8% LLDPE-g-MAH
		5	37% LLDPE
M20	20	1	32% LLDPE
		2	8% LLDPE-g-MAH
		3	20% vật liệu hỗn hợp của PA6/EVOH
		4	8% LLDPE-g-MAH
		5	32% LLDPE
M30	30	1	27% LLDPE
		2	8% LLDPE-g-MAH
		3	30% vật liệu hỗn hợp của PA6/EVOH
		4	8% LLDPE-g-MAH
		5	27% LLDPE
M40	40	1	25% LLDPE
		2	8% LLDPE-g-MAH
		3	40% vật liệu hỗn hợp của PA6/EVOH
		4	8% LLDPE-g-MAH
		5	25% LLDPE

Tính chất của màng đa lớp được đánh giá thông qua tính chất cơ lý (độ bền kéo đứt, độ giãn dài khi đứt), tính chất thấm (độ thấm khí, độ thấm thấu hơi nước), các kết quả được thể hiện trong bảng 3.



Bảng 3: Ảnh hưởng của hàm lượng hỗn hợp polyme PA6/EVOH đến tích chất của đa lớp

Mẫu	Độ bền kéo đứt, MPa	Tính chất thấm	
		Độ thấm khí O <sub>2</sub> (ml/m <sup>2</sup> .ngày)	Độ thấm hơi nước (g/m <sup>2</sup> .ngày)
M10	30,67	4,54	5,6
M20	34,07	2,43	6,72
M30	35,2	1,69	9,4
M40	35,7	1,32	11,1

Qua kết quả phân tích độ thấm khí và độ thấm hơi nước có thể thấy với mẫu màng có chứa lớp hỗn hợp polyme 20% cho kết quả đo độ thấm khí và thấm hơi nước là đặc biệt tốt nhất, đặc biệt thích hợp để ứng dụng trong bảo quản nông sản khô. Các lớp màng còn lại cũng vẫn phù hợp để làm màng đa lớp kín khí cho các ứng dụng khác, chẳng hạn như túi chân không, túi đưng-bảo quản thực phẩm.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Sáng chế đã đề xuất thành công màng polyme đa lớp kín khí thích hợp để bảo quản thực phẩm nói chung bằng công nghệ chân không, đặc biệt thích hợp với việc bảo quản nông sản khô. Thành phần của mỗi lớp màng được khảo sát và chọn lựa phù hợp để đảm bảo đạt được các đặc tính mong muốn, chi phí sản xuất rẻ và dễ sản xuất.

**YÊU CẦU BẢO HỘ**

1. Màng polyme đa lớp kín khí dùng để chế tạo bao bì, màng này bao gồm:

- một lớp chống thấm khí được làm bằng hỗn hợp polyamit/etylen vinyl ancol (PA6/EVOH) được bố trí ở giữa màng polyme đa lớp với lượng từ 15 đến 40% khối lượng, trong đó tỷ lệ khối lượng của PA6/EVOH nằm trong khoảng từ 9/1 đến 1/1 ;

- hai lớp nhựa kết dính được bố trí ở hai bề mặt của lớp chống thấm khí để kết dính lớp chống thấm khí với lớp ngoài cùng, mỗi lớp này được làm bằng nhựa polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng ghép với anhydric maleic (LLDPE-g-MAH), mỗi lớp có mặt với lượng bằng nhau và bằng từ 5 đến 15% khối lượng; và

- hai lớp ngoài cùng có tác dụng chống thấm ẩm, chịu dung môi và gia cường, mỗi lớp này được làm bằng nhựa polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (LLDPE), mỗi lớp có mặt với lượng bằng nhau và bằng từ 30 đến 40% khối lượng.

2. Màng polyme đa lớp kín khí theo điểm 1, trong đó:

lượng của lớp chống thấm khí là 20% khối lượng;

lượng của hai lớp nhựa kết dính là 16% khối lượng; và

lượng của hai lớp ngoài cùng là 64% khối lượng;

3. Màng polyme đa lớp kín khí theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tỷ lệ khối lượng của PA6/EVOH là 3/1.