

ÖZET

ANORGANİK NANOPARTİKÜLLER İÇEREN SAYDAM UV KORUYUCU SERT KAPLAMA VE KAPLAMALI CAM

5

Bir cam ambalaj üzerine uygulanmak üzere geliştirilmiş kolloidal yapıda bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özellği**; içeriğinde en az bir çeşit anorganik nanopartikül, içerisine bahsedilen anorganik nanopartiküllerin katkılıldığı en az bir çeşit silan yapılanması, en az bir çeşit çözgen ve kompozisyonun uygulandığı yüzeyde homojen dağılmasını sağlayan en az bir çeşit yüzey aktif madde içermesidir.

10

İSTEMLER

1. Bir cam ambalaj üzerine uygulanmak üzere sol-jel yöntemi ile geliştirilmiş kolloidal yapıda bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; içeriğinde en az bir çeşit anorganik nanopartikül, içerisine bahsedilen anorganik nanopartiküllerin katkılандığı en az bir çeşit silan yapılanması, en az bir çeşit çözügen ve kompozisyonun uygulandığı yüzeyde homojen dağılmasını sağlayan en az bir çeşit yüzey aktif madde içermesidir.
2. İstem 1'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; anorganik nanopartikülün TiO_2 , ZnO , CeO_2 'den en az biri olmasıdır.
3. İstem 1'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; anorganik nanopartikülü kaynağı olarak titanyum (IV) etoksit, titanyum (IV) izopropoksit, titanyum (IV) bütoksit, titanyum (IV) klorür, titanyum bazlı alkoksitler ya da tuzlar, çinko sülfat, çinko asetat, çinko klorür, çinko bazlı tuzlar, seryum oksit sulu dispersiyonundan en az birinin içermesidir.
4. İstem 1'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; cam yüzeyine püskürtme yöntemi ile uygulanan bir kompozisyon olmasıdır.
5. İstem 3'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; TiO_2 nanopartikülü kaynağı olarak titanyum (IV) izopropoksit içermesidir.
6. İstem 3'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; ZnO nanopartikülü kaynağı olarak çinko klorür içermesidir.
7. İstem 3'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; CeO_2 nanopartikülü kaynağı olarak seryum oksit sulu dispersiyonu olmasıdır.
8. İstem 1'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; anorganik nanopartiküllerin katkılanacağı silan yapılanması olarak 3-glisidiloksi propil trietoksisilan, 3-glisidiloksi propil trimetoksisilan, 3-metakriloksi propil trimetoksisilan, 3-metakriloksi propil trietoksisilan, epoksi ve/veya akrilat fonksiyonlu çapraz bağlayıcı silanlardan en az birini içermesidir.

9. İstem 8'ye göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; anorganik nanopartiküllerin katkılanacağı silan yapılanması olarak 3-glisidiloksipropiltrietoksisilan içermesidir.

5

10. İstem 1'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; çözgen olarak 1-metoksi-2-propanol ve bütül glikolden en az birini içermesidir.

10 11.İstem 1'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; yüzey aktif madde olarak polieter modifiye polidimetilsilan içermesidir.

12.İstem 1'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; yüzey aktif maddenin toplam UV koruyucu kaplama kompozisyonu içerisindeki miktarının ağırlıkça %0,20-0,80 aralığında olmasıdır.

15

13.İstem 1'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; içeriğindeki TiO_2 nanopartikülünün tane boyutunun 2-20 nm aralığında olmasıdır.

20 14.İstem 1'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; içeriğindeki CeO_2 nanopartikülünün tane boyutunun 2-20 nm aralığında olmasıdır.

25 15.İstem 1'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; içeriğindeki ZnO nanopartikülünün tane boyutunun 15-50 nm aralığında olmasıdır.

30 16.İstem 1'e göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu olup **özelliği**; silan yapılanması içerisine katkılanan anorganik nanopartikül miktarının toplam ağırlığın %5-35'i kadar olmasıdır.

17.Yüzeyine istem 1'de verilen kolloidal yapıdaki bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu uygulanmış bir kaplamalı cam ambalaj olup **özelliği**; Tuv değerinin en fazla %30 olmasıdır.

35

18.İstem 17'ya göre bir kaplamalı cam ambalaj olup **özelliği**; Tv değerinin en az %85 olmasıdır.

19.İstem 17'ya göre bir kaplamalı cam ambalaj olup **özelliği**; Te değerinin en az %81 olmasıdır.

20.İstem 17'ya göre bir kaplamalı cam ambalaj olup **özelliği**; kaplama kalınlığının 1,0 – 1,5 mikrometre aralığında olmasıdır.

21.İstem 17'ya göre bir kaplamalı cam ambalaj olup **özelliği**; kaplamanın kalem sertlik değerimim 6H-9H aralığında olmasıdır.

22.İstem 17'ya göre bir kaplamalı cam ambalaj olup **özelliği**; kaplamanın cam yüzeyine tutunma değerinin 5B olmasıdır.

23.İstem 1'de verilen kolloidal yapıdaki bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemi olup **özelliği**;

(a) TiO_2 veya ZnO veya CeO_2 'den seçilen en az bir çeşit anorganik nanopartiküllerin sentezlenmesi/hazırlanması,

(b) Sentezlenen anorganik nanopartiküllerinin, SiO_2 nanopartikülleri içeren silan bağlayıcı sistemi içerisine ilave edilmesi

(c) UV koruyucu kaplama kompozisyonunun çözümler ile seyreltilmesi

(d) UV koruyucu kaplama kompozisyona yüzey aktif madde ilave edilmesi

24.İstem 23'ye göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemi olup **özelliği**; (a) adımıda nanopartikülü kaynağı olarak titanyum (IV) etoksit, titanyum (IV) izopropoksit, titanyum (IV) bütoksit, titanyum (IV) klorür, titanyum bazlı alkoksitler ya da tuzlar, çinko sülfat, çinko asetat, çinko klorür, çinko bazlı tuzlar, seryum oksit sulu dispersiyonundan en az birinin kullanılmasıdır.

25.İstem 23'ye göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemi olup **özelliği**; (b) adımıda; anorganik nanopartiküllerin katkılanacağı silan yapılanmasının 3-glisidiloksipropiltrioksosilan, 3-glisidiloksipropiltrimetoksosilan,

3-metakriloksipropiltrimetoksisilan, 3-metakriloksipropiltrioksisilan, epoksi ve/veya akrilat fonksiyonlu çapraz bağlayıcı silanlardan en az birini içermesidir.

26.İstem 23'ye göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemi olup özelliği; (c) adımında çözgen olarak 1-metoksi-2-propanol ve btil glikolden en az birini içermesidir.

27.İstem 23'ye göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemi olup özelliği; (d) adımında yüzey aktif madde olarak polieter modifiye polidimetilsilan esaslı malzemelerin kullanılmasıdır.

28.İstem 23'ye göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemi olup özelliği; (a) adımında, TiO₂ veya ZnO veya CeO₂'den en az birinin en az bir alkol çeşidi ile karıştırılarak seyreltilmesi ve tamamen çözünüyor olmasıdır.

29.İstem 28'ye göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemi olup özelliği; (a) adımında seyreltilen anorganik nanopartikülün en az 60 C'de ve en az 1 saat boyunca geri soğutucuda bekletiliyor olmasıdır.

30.İstem 23'ye göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemi olup özelliği; (a) adımında TiO₂ nanopartikülü eldesi için seyreltme sonrası çözelti içerisinde asit ve su ilave ediliyor olmasıdır.

31.İstem 30'a göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemi olup özelliği; kullanılan mol asit/mol titanyum bileşii oranı 0,30 – 0,70 aralığında olmasıdır.

32.İstem 23'ye göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemi olup özelliği; (a) adımında ZnO nanopartikülü eldesi için seyreltme sonrası çözelti içerisinde sulu sodyum hidroksit çözeltisi ilave ediliyor olmasıdır.

33.İstem 23'ye göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemi olup özelliği; (b) adımında kullanılan SiO₂ nanopartikülleri içeren silan bağlayıcı sisteminin %43-48 katı içeriğine sahip olmasıdır.

34.İstem 23'ye göre bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemi olup **özellığı;** (b) adımında SiO₂ nanopartikülleri içeren silan bağlayıcı sistem solüsyonu içerisine TiO₂ veya CeO₂ veya ZnO nanopartiküllerinden en azından birisinin katkılanma miktarının ağırlıkça %5 – 35 aralığında olmasıdır.

5

35.İstem 23'de verilen yöntem ile elde edilen kaplama kompozisyonunun bir cam ambalaj üzerine uygulanma yöntemi olup **özellığı;** kaplama kompozisyonunun cam ambalaj yüzeyine tabanca dikey hızının 50mm/sn olacak şekilde püskürtülerek uygulanıyor olmasıdır.

10

TARİFNAME

ANORGANİK NANOPARTİKULLER İÇEREN SAYDAM UV KORUYUCU SERT KAPLAMA VE KAPLAMALI CAM

5

TEKNİK ALAN

Buluşun konusu, ultraviyole ışınlarla karşı koruma sağlayan ve mekanik dayanımı yüksek şeffaf bir kaplama kompozisyonu, bu kaplama kompozisyonunun uygulandığı yüzeyler ve kompozisyonun hazırlanma ve uygulama yöntemi ile ilgilidir.

ÖNCEKİ TEKNİK

15 Bilindiği üzere, saydam cam UV-A bölgesinde ışık geçirgen olduğundan bu bölgedeki ışığın enerjisi birçok organik bileşiğin bozunması için yeterlidir. Dolayısıyla, gıda içeren saydam ambalaj ürünlerin kullanım alanlarını sınırlamaktadır.

20 UV koruyucu organik bileşiklerin akrilik, alkid gibi polimer reçinelerinin içinde çözülmesiyle kaplama çözeltileri kolayca hazırlanır. Fakat kullanılan polimerlerin UV ışınına karşı dayanımları zayıf olduğundan bunlara alternatif olarak UV dayanımı organik polimerlere göre daha iyi olan fonksiyonel silan türevlerinden oluşan karışımlar kullanılır. UV koruyucu organik bileşiklerin kaplama içerisindeki miktarlarının zamanla azaldığı tespit edildiğinden organik kaplama UV koruma fonksiyonunu zamanla yitirmektedir.

Yiyecek ve içeceklerin bileşimi çok çeşitli organik maddelerden oluştuğundan UV ışığından kolayca etkilenmektedirler. UV ışığına maruz kalma sonucunda kimyasal yapılarında değişimler meydana gelmesiyle besleyici değerlerini ve orijinal tatlarını kaybetmektedirler. Ortamda bulunan oksijen de yiyecek ve içeceklerin yapısını değiştirmenin yanında UV ışığının istenmeyen etkisini arttırmaktadır. Bu nedenlerle yiyecek ve içeceklerin tazeliğini koruması için UV ışığını ve oksijeni geçirmeyen ambalajlarda saklanması gerekmektedir. Yiyecek ve içeceklerin uzun süre tazeliğini

koruması için Tetrapak ambalaj ve alüminyum kutular kullanılmaktadır. Tetrapak ambalajlar UV koruması sağlaması ve oksijen geçirgenliği düşük olmasına rağmen kullanılan alüminyum ile temastan kaynaklanan yiyecek kontaminasyonunu ve tat değişimini engellemek amacıyla alüminyum tabakası plastik bir film ile kaplanmaktadır. Bu plastik film aynı zamanda alüminyumun korozyona uğramasını engellemektedir. Plastik film içerisindeki plastikleştiricilerin ve Bisfenol A'nın insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Alüminyum kutular içine koyulan yiyecek ve içeceğin zamanla kontaminasyonuna neden olmakta ve tadını değiştirebilmektedir. Kolayca korozyona uğradıklarından bu kutuların kullanım alanları sınırlıdır.

İçerdiği yiyecek veya içecek ile kimyasal etkileşime girmemesi ve oksijen geçirgenliği düşük olduğundan dış ortamdan iç ortama gaz girişi imkânı vermemesinden dolayı, cam oldukça sağlıklı bir ambalaj malzemesidir. Ancak, saydam cam UV ışınlarını geçirdiği için, camın yiyecek veya içecekler için ambalaj olarak kullanımı sınırlanmaktadır. Camın UV geçirgenliğini azaltmak amacıyla cama harmandan/hammaddeden çeşitli oksitlerle renk verilerek yüksek sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanmaktadır. Dolayısıyla, cama harmandan UV koruyuculuk sağlanması için özel hammaddeler kullanıldığından bu yöntem hem pahalı bir yöntemdir, hem de camda saydamlıktan taviz verilmekte ve camın yeşil, bronz vb. renkli olması gerekmektedir.

Sonuç olarak, yukarıda bahsedilen tüm sorunlar, ilgili teknik alanda bir yenilik yapmayı zorunlu hale getirmiştir.

BULUŞUN KISA AÇIKLAMASI

Mevcut buluş yukarıda bahsedilen dezavantajları ortadan kaldırmak ve ilgili teknik alana yeni avantajlar getirmek üzere, ultraviyole ışınlara karşı koruma sağlayan ve mekanik dayanımı yüksek şeffaf bir kaplama kompozisyonu ve bunun uygulandığı cam ile ilgilidir.

Buluşun ana amacı, ultraviyole ışınlara karşı koruma sağlanmış bir UV kaplamalı cam ambalaj ortaya koymaktır.

Buluşun bir diğer amacı, gün ışığını geçiren bir UV kaplamalı cam ambalaj ortaya koymaktır.

5 Buluşun bir diğer amacı, mekanik dayanımı yüksek bir UV kaplamalı cam ambalaj ortaya koymaktır.

Buluşun bir diğer amacı, kimyasal dayanımı yüksek bir UV kaplamalı cam ambalaj ortaya koymaktır.

10 Buluşun bir diğer amacı, cam yüzeyine tamamen tutunan bir UV kaplama kompozisyonu ortaya koymaktır.

Buluşun bir diğer amacı, sol-jel yöntemi ile elde edilmiş bir UV kaplama kompozisyonu ortaya koymaktır.

15

Yukarıda bahsedilen ve aşağıdaki detaylı anlatımdan ortaya çıkacak tüm amaçları gerçekleştirmek üzere mevcut buluş, bir cam ambalaj üzerine uygulanmak üzere sol-jel yöntemi ile geliştirilmiş kolloidal yapıda bir UV koruyucu kaplama kompozisyonudur. Buna göre söz konusu buluşun özelliği, içeriğinde en az bir çeşit anorganik nanopartikül, içerisine bahsedilen anorganik nanopartiküllerin katkılandığı en az bir çeşit silan yapılanması, en az bir çeşit çözgen ve kompozisyonun uygulandığı yüzeyde homojen dağılmasını sağlayan en az bir çeşit yüzey aktif madde içermesidir.

20

25 Buluşun tercih edilen bir yapılanması, anorganik nanopartikülün TiO_2 , ZnO ve CeO_2 'den en az biri olmasıdır.

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, cam yüzeyine püskürtme yöntemi ile uygulanan bir kompozisyon olmasıdır.

30

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, anorganik nanopartikülü kaynağı olarak titanyum (IV) etoksit, titanyum (IV) izopropoksit, titanyum (IV) bütoksit, titanyum (IV) klorür, titanyum bazlı alkoksitler ya da tuzlar, çinko sülfat, çinko asetat, çinko klorür, çinko bazlı tuzlar, seryum oksit sulu dispersiyonundan en az birinin içermesidir.

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, TiO_2 nanopartikülü kaynağı olarak titanyum (IV) izopropoksit içermesidir.

- 5 Buluşun tercih edilen bir yapılanması, ZnO nanopartikülü kaynağı olarak çinko klorür içermesidir.

- 10 Buluşun tercih edilen bir yapılanması, anorganik nanopartiküllerin katkılanacağı silan yapılanması olarak 3-glisidiloksi propil trietoksisilan, 3-glisidiloksi propil trimetoksisilan, 3-metakriloksi propil trimetoksisilan, 3-metakriloksi propil trietoksisilan, epoksi ve/veya akrilat fonksiyonlu çapraz bağlayıcı silanlardan en az birini içermesidir.

- 15 Buluşun tercih edilen bir yapılanması, anorganik nanopartiküllerin katkılanacağı silan yapılanması olarak 3-glisidiloksi propil trietoksisilan içermesidir.

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, çözgen olarak 1-metoksi-2-propanol ve bütil glikolden en az birini içermesidir.

- 20 Buluşun tercih edilen bir yapılanması, yüzey aktif madde olarak polieter modifiye polidimetilsilan içermesidir.

- 25 Buluşun tercih edilen bir yapılanması, yüzey aktif maddenin toplam UV koruyucu kaplama kompozisyonu içerisindeki miktarının ağırlıkça %0,20-0,80 aralığında olmasıdır.

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, içeriğindeki TiO_2 nanopartikülünün tane boyutunun 2-20 nm aralığında olmasıdır.

- 30 Buluşun tercih edilen bir yapılanması, içeriğindeki CeO_2 nanopartikülünün tane boyutunun 2-20 nm aralığında olmasıdır.

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, içeriğindeki ZnO nanopartikülünün tane boyutunun 15-50 nm aralığında olmasıdır.

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, silan yapılanması içerisine katılan anorganik nanopartikül miktarının toplam ağırlığın %5-35'i kadar olmasıdır.

- 5 Yukarıda bahsedilen ve aşağıdaki detaylı anlatımdan ortaya çıkacak tüm amaçları gerçekleştirmek üzere mevcut buluş, yüzeyine istem 1'de verilen kolloidal yapıdaki bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu uygulanmış bir kaplamalı cam ambalajdır. Buna göre söz konusu Tuv değerinin en fazla %30 olmasıdır.

- 10 Buluşun tercih edilen bir diğer yapılanması, Tv değerinin en az %85 olmasıdır.

Buluşun tercih edilen bir diğer yapılanması, Te değerinin en az %81 olmasıdır.

- 15 Buluşun tercih edilen bir yapılanması, kaplama kalınlığının 1,0 – 1,5 mikrometre aralığında olmasıdır.

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, kaplamanın kalem sertlik değerimim 6H-9H aralığında olmasıdır.

- 20 Buluşun tercih edilen bir yapılanması, kaplamanın cam yüzeyine tutunma değerinin 5B olmasıdır.

- 25 Yukarıda bahsedilen ve aşağıdaki detaylı anlatımdan ortaya çıkacak tüm amaçları gerçekleştirmek üzere mevcut buluş, yukarıda verilen kolloidal yapıdaki bir UV koruyucu kaplama kompozisyonu üretim yöntemidir. Buna göre söz konusu

- (a) TiO_2 veya ZnO veya CeO_2 'den seçilen en az bir çeşit anorganik nanopartiküllerin sentezlenmesi/hazırlanması,
(b) Sentezlenen anorganik nanopartiküllerinin, SiO_2 nanopartikülleri içeren silan bağlayıcı sistemi içerisine ilave edilmesi
(c) UV koruyucu kaplama kompozisyonunun çözügenler ile seyreltilmesi
(d) UV koruyucu kaplama kompozisyona yüzey aktif madde ilave edilmesi
- 30

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, (a) adımımda nanopartikülü kaynağı olarak titanyum (IV) etoksit, titanyum (IV) izopropoksit, titanyum (IV) bütoksit, titanyum (IV) klorür, titanyum bazlı alkoksitler ya da tuzlar, çinko sülfat, çinko asetat, çinko klorür, çinko bazlı tuzlar, seryum oksit sulu dispersiyonundan en az birinin kullanılmasıdır.

5

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, (b) adımımda; anorganik nanopartiküllerin katkılanacağı silan yapılanmasının 3-glisidiloksipropiltrimetoksisisilan, 3-glisidiloksipropiltrimetoksisisilan, 3-metakriloksipropiltrimetoksisisilan, 3-metakriloksipropiltrimetoksisisilan, epoksi ve/veya akrilat fonksiyonlu çapraz bağlayıcı silanlardan en az birini içermesidir.

10

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, (c) adımımda çözgen olarak 1-metoksi-2-propanol ve bütül glikolden en az birini içermesidir.

15 Buluşun tercih edilen bir yapılanması, (d) adımımda yüzey aktif madde olarak polietere modifiye polidimetilsilan esaslı malzemelerin kullanılmasıdır.

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, (a) adımımda, TiO_2 veya ZnO veya CeO_2 'den en az birinin en az bir alkol çeşidi ile karıştırılarak seyreltilmesi ve tamamen çözünüyor olmasıdır.

20

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, (a) adımımda seyreltilen anorganik nanopartikülün en az $60^\circ C$ 'de ve en az 1 saat boyunca geri soğutucuda bekletiliyor olmasıdır.

25

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, (a) adımımda TiO_2 nanopartikülü eldesi için seyreltme sonrası çözelti içerisinde asit ve su ilave ediliyor olmasıdır.

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, kullanılan mol asit/mol titanyum bileşiği oranı 0,30 – 0,70 aralığında olmasıdır.

30

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, (a) adımımda ZnO nanopartikülü eldesi için seyreltme sonrası çözelti içerisinde sulu sodyum hidroksit çözeltisi ilave ediliyor olmasıdır.

Buluşun tercih edilen bir yapılanması, (b) adımıında kullanılan SiO₂ nanopartikülleri içeren silan bağlayıcı sisteminin %43-48 katı içeriğine sahip olmasıdır.

5 Buluşun tercih edilen bir yapılanması, (b) adımıında SiO₂ nanopartikülleri içeren silan bağlayıcı sistem solüsyonu içerisine TiO₂ veya CeO₂ veya ZnO nanopartiküllerinden en azından birisinin katkılanma miktarının ağırlıkça %5 – 35 aralığında olmasıdır.

10 Yukarıda bahsedilen ve aşağıdaki detaylı anlatımdan ortaya çıkacak tüm amaçları gerçekleştirmek üzere mevcut buluş, yukarıda yöntem ile elde edilen kaplama kompozisyonunun bir cam ambalaj üzerine uygulanma yöntemidir. Buna göre söz konusu cam ambalaj yüzeyine tabanca dikey hızının 50mm/sn; cam ambalaj dönme hızının 90 devir/dakika olacak şekilde püskürtülüyor olmasıdır.

15 **ŞEKİLİN KISA AÇIKLAMASI**

Şekil 1'de ağırlıkça %5-35 TiO₂ içeren kaplamaların UV-Vis spektrumları verilmiştir.

20 Şekil 2'de ağırlıkça %5-35 CeO₂ içeren kaplamaların UV-Vis spektrumları verilmiştir.

Şekil 3. ağırlıkça %5-20 ZnO içeren kaplamaların UV-Vis spektrumları verilmiştir.

BULUŞUN DETAYLI AÇIKLAMASI

25 Bu detaylı açıklamada buluş konusu ultraviyole ışınlar karşı koruma sağlayan ve mekanik dayanımı yüksek şeffaf bir kaplama çözeltisi ve UV kaplamalı cam ambalaj sadece konunun daha iyi anlaşılmasına yönelik hiçbir sınırlayıcı etki oluşturmayacak örneklerle açıklanmaktadır.

30 Cam ambalaj üzerine uygulanacak olan UV koruyucu kaplama çözeltisi sol-jel yöntemi ile elde edilmekte ve anorganik nanopartiküller içermektedir. Elde edilen anorganik nanopartikül içeren UV koruyucu kaplama çözeltisi ile cam, seramik vb.

yapılar daldırma, püskürtme, sıçratma vb. yöntemler kullanılarak kaplanabilir. Tercih edilen uygulamada püskürtme yöntemi kullanılmaktadır.

5 Buluş konusu UV koruyucu kaplama çözeltisi, en az bir çeşit anorganik nanopartikül, bahsedilen anorganik nanopartiküllerin katkılanacağı sol ortamı olan en az bir çeşit silan yapılanması ve en az bir çeşit çözügen içermektedir. Tercihen UV koruyucu kaplama çözeltisinin uygulandığı yüzeyde homojen bir biçimde yayılmasını sağlamak üzere kaplama çözeltisi içerisine en az bir çeşit yüzey aktif madde ilave edilebilmektedir. Yüzey aktif madde olarak tercihen polieter modifiye 10 polidimetilsilan kullanılmaktadır. Çözügen olarak 1-metoksi-2-propanol (PM) ve bütillikolden (BG) en azından biri veya bunların önceden hesaplanan bir oranda karışımı kullanılmaktadır.

15 UV koruyucu kaplama çözeltisi içeriğinde anorganik madde olarak TiO_2 , ZnO ve CeO_2 nanopartiküllerinden en azından biri kullanılmaktadır. Anorganik madde olarak TiO_2 nanopartiküllerinin kullanılması durumunda; TiO_2 nanopartiküllerinin sentezi için titanyum (IV) etoksit, titanyum (IV) izopropoksit, titanyum (IV) bütoksit, titanyum (IV) klorür gibi titanyum bazlı alkoksitler ya da tuzlardan en azından biri veya önceden hesaplanan bir oranda birkaçının karışımı kullanılmaktadır. Tercih 20 edilen uygulamada tercihen titanyum (IV) izopropoksit kullanılmaktadır.

Anorganik madde olarak ZnO nanopartiküllerinin kullanılması durumunda; ZnO nanopartiküllerinin sentezi için çinko sülfat, çinko asetat, çinko klorür gibi çinko tuzlardan en azından biri veya önceden hesaplanan bir oranda birkaçının karışımı 25 kullanılmaktadır. Tercih edilen uygulamada çinko klorür kullanılmaktadır.

Anorganik madde olarak CeO_2 nanopartiküllerinin kullanılması durumunda; CeO_2 nanopartiküllerinin sentezi için CeO_2 dispersiyonlardan en azından biri kullanılmaktadır.

30

Anorganik nanopartiküllerin katkılanacağı silan yapılanması olarak 3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GLYEO), 3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GLYMO), 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPTS), 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPTES) gibi epoksi veya akrilat fonksiyonlu çapraz bağlayıcı silanlardan en

azından biri veya önceden hesaplanan bir oranda birkaçının karışımı kullanılmaktadır. Tercih edilen uygulamada epoksi fonksiyonel bir silan olan 3-glisidiloksipropiltrietoksisilan (GLYEO) kullanılmaktadır. Sistemin mekanik dayanımını arttırmak üzere SiO_2 nanopartikül karışımları kullanılmaktadır.

5

UV koruyucu kaplama çözeltisi hazırlamak için öncelikle TiO_2 veya ZnO veya CeO_2 'den seçilen nanopartikül sentezlenmekte/hazırlanmakta, sonrasında partiküller SiO_2 nanopartikülleri içeren silan bağlayıcı sistemi içerisine ilave edilmekte ve kaplama metoduna uygun olacak bir biçimde çözgenler ile seyreltilmektedir

10

TiO_2 nanopartiküllerinin sentezi için kullanılan tercihen titanyum (IV) izopropoksit, öncelikle susuz etil alkol gibi bir alkol ortamında seyreltilmektedir. Seyreltme işlemi ve devamında etil alkol içerisindeki titanyum (IV) izopropoksit manyetik karıştırıcıda güçlü bir şekilde karışmakta ve bu esnada üzerine sırası ile asit katalizör ve hidroliz için gerekli olan su eklenmektedir ve su tercihen damla damla ilave edilmektedir. Asit katalizör olarak HNO_3 , HCl gibi anorganik özellikli olan bir asitten en azından biri kullanılmaktadır. Hazırlanan çözelti geri soğutucu düzeneğine takılarak $75 - 110^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 12 – 20 saat aralığı boyunca tutularak partikül oluşumu sağlanmıştır. Tercih edilen uygulamada hazırlanan çözelti $80 - 105^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında geri soğutucu düzeneğine tutulmaktadır. Daha da tercihen hazırlanan çözelti $85 - 95^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında geri soğutucu düzeneğine tutulmaktadır.

15

20

Kullanılan nitrik ve/veya hidroklorik asit gibi anorganik asitlerin, kullanılan titanyum bileşiğine molce oranı; mol asit/mol titanyum bileşiği oranı $0,30 - 0,70$ aralığındadır. Tercih edilen uygulamada; mol asit/mol titanyum bileşiği oranı $0,35 - 0,65$ aralığındadır. Daha da tercihen mol asit/mol titanyum bileşiği oranı $0,40 - 0,60$ aralığındadır.

25

30

Kullanılan suyun kullanılan titanyum bileşiğine molce oranı; mol su/mol titanyum bileşiği oranı $0,50 - 3,00$ aralığındadır. Tercih edilen uygulamada; mol su/mol titanyum bileşiği oranı $1,00 - 2,80$ aralığındadır. Daha da tercihen mol su/mol titanyum bileşiği oranı $1,50 - 2,50$ aralığındadır. Mol alkol/mol titanyum bileşiği oranı ise $0,60 - 2,80$ aralığındadır. Tercih edilen uygulamada; mol alkol/mol

titanyum bileşigi oranı 1,20 – 2,50 aralığındadır. Daha da tercihen mol alkol/mol titanyum bileşigi oranı 1,80 – 2,20 aralığındadır. Yukarıda bahsedilen asit katalizör olarak hidroklorik asit, nitrik asit gibi mineral asitler arasından en azından biri veya önceden hesaplanan bir oranda karışımları kullanılabilir. Tercihen asit katalizör olarak hidroklorik asit kullanılmaktadır.

ZnO nanopartiküllerinin sentezi için tercihen çinko klorür, etilen glikol ortamında seyreltilmektedir. Seyreltilen çinko klorür çözeltisi geri soğutucu düzeneğine takılarak 30 - 70 °C aralığında çinko klorürün tamamen çözünmesi sağlanmaktadır. Ayrı bir kap içerisinde sulu sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanmakta ve manyetik karıştırıcıda karışmakta olan tamamen çözünmüş çinko solüsyonu üzerine damla damla ilave edilmekte ve mekanik olarak karıştırılmaktadır. Sodyum hidroksit eklenerek çözeltinin pH'ı 7,8 – 13,0 aralığına ayarlanmaktadır. Tercih edilen uygulamada çözeltinin pH'ı 8,2 – 12,0 aralığına ayarlanmaktadır. Daha da tercihen çözeltinin pH'ı 8,5 – 11,0 arasına ayarlanmaktadır. Hazırlanan çözelti geri soğutucu düzeneğine tekrar takılarak 60 – 100 °C sıcaklık aralığında 1-4 saat aralığında zaman aralığı boyunca tutularak ZnO nanopartiküllerinin oluşumu sağlanmaktadır. Tercih edilen uygulamada hazırlanan çözelti 70 – 90 °C sıcaklık aralığında geri soğutucu düzeneğine tutulmaktadır. Daha da tercihen hazırlanan çözelti 75 – 85 °C sıcaklık aralığında geri soğutucu düzeneğine tutulmaktadır.

CeO₂ nanopartiküllerinin sentezi için %2,5 asetik asit içeren %20'lik CeO₂ dispersiyonları kullanılmaktadır. Kullanılan CeO₂ dispersiyonları Sigma-Aldrich firmasından temin edilmektedir.

Nanopartiküllerin sentez sürecinde hidroliz ve kondenzasyon süresine ve kullanılan asit/baz katalizörün miktarına bağlı olan partikül boyutundaki değişiklikler partikül boyut analizörü ile takip edilmektedir. Kaplama sistemlerinde kullanılacak partiküllerin partikül boyutlarının TiO₂ ve CeO₂ için 2 nm – 20 nm aralığındadır. tercih edilen uygulamada TiO₂ ve CeO₂ için tane boyutları 5 nm – 15 nm aralığındadır. daha da tercihen TiO₂ ve CeO₂ için tane boyutları 8 nm – 12 nm arasındadır. ZnO için ise tane boyutu 15 – 50 nm aralığındadır. Tercih edilen uygulamada ZnO için tane boyutu daha çok 22 – 40 nm aralığındadır. Daha da tercihen ZnO için ise tane boyutu 28 – 35 nm arasındadır.

Nanopartiküllerin katkılanacağı bağlayıcı sistemin hazırlanması için tercihen epoksi fonksiyonel bir silan olan 3-glisidiloksipropiltrietoksisilan (bundan sonra metinde GLYEO olarak kullanılacaktır) kullanılmaktadır. GLYEO, kaplamanın mekanik özelliğini arttırmak için asidik özellikteki SiO_2 nanopartikül sulu dispersiyonu ile karıştırılmaktadır. Asidik özellikteki SiO_2 nanopartikül sulu dispersiyon olarak Obermeier firmasının, asidik sulu ortamda ağırlıkça %30 oranında ortalama 200 m^2/g yüzey alanına sahip ve ortalama 15 nm partikül boyutundaki homojen dağıtılmış SiO_2 nanopartikülleri içeren Levasil 200S/30 kodlu ürünü kullanılmaktadır. Bunun karışımı hazırlamak için, cam bir kap içerisine tartılan GLYEO üzerine uygun miktarda Levasil 200S/30 ürünü eklenmekte ve karışım en az 6 saat boyunca mekanik karıştırıcıda güçlü bir şekilde karıştırılmaktadır. Karışımın ağırlıkça %70 si GLYEO %30 u Levasil olacak şekilde ayarlanmaktadır. Tercih edilen uygulamada karışımın ağırlıkça %60 si GLYEO %40 u Levasil olacak şekilde ayarlanmaktadır. Daha da tercihen karışımın ağırlıkça %50 si GLYEO, %50 si Levasil olacak şekilde ayarlanmaktadır.

Hazırlanan GLYEO/Levasil bağlayıcı sisteminde, ısıt işlemler sonrası yüzeyde film oluşturabilen ve uçucu olmayan, katı kısım ile tabir edilen kısmın oranı %43-48 aralığındadır. %43-48 katı içeriğine sahip bağlayıcı sistem solüsyonu içerisine ağırlıkça %5 – 35 aralığında TiO_2 veya CeO_2 veya ZnO nanopartiküllerinden en azından birisi katkılanmaktadır. Tercih edilen uygulamada bağlayıcı sistem solüsyonu içerisine ağırlıkça %10 – 30 aralığında TiO_2 veya CeO_2 veya ZnO nanopartiküllerinden en azından birisi katkılanmaktadır. Daha da tercihen bağlayıcı sistem solüsyonu içerisine ağırlıkça %15 – 25 aralığında TiO_2 veya CeO_2 veya ZnO nanopartiküllerinden en azından birisi katkılanmaktadır.

Elde edilen UV koruyucu, mekanik dayanımı yüksek ve şeffaf özellikte kaplama çözeltisi, püskürtme ile kaplama tekniğine uyumlu olacak şekilde farklı kaynama noktalarına sahip çözümler ile seyreltilmektedir. Çözgen olarak kaynama noktaları sırasıyla 120 °C ve 171 °C olan 1-metoksi-2-propanol (PM) ve bütül glikol (BG) çözümleri kullanılmaktadır. Çözümler, TiO_2 veya CeO_2 veya ZnO nanopartiküllerinden en azından birisinin katkılacağı silan bağlayıcı sisteminin toplam katı miktarını %15'e çekecek kadar eklenmektedir.

Seyreltme işleminin ardından, püskürtme ile kaplama esnasında UV koruyucu kaplama kompozisyonunun uygulandığı yüzeyde daha homojen bir biçimde yayılmasını sağlamak için polietere modifiye polidimetilsilan yüzey aktif ajanı BYK 306, toplam kompozisyondaki miktarı ağırlıkça %0,20 - %0,80 aralığında olacak şekilde eklenmektedir ve böylece UV koruyucu kaplama kompozisyonu yüzeye uygulanmaya hazır hale getirilmektedir. Tercih edilen uygulamada polietere modifiye polidimetilsilan yüzey aktif ajanı BYK 306, toplam çözeltide ağırlıkça %0,30 - %0,70 aralığında olacak şekilde eklenmektedir. Daha da tercih edilen uygulamada polietere modifiye polidimetilsilan yüzey aktif ajanı BYK 306, toplam çözeltide ağırlıkça %0,40 – 0,60 aralığında olacak şekilde eklenmektedir. Nihai ürün olan UV koruyucu kompozisyon homojen kolloidal yapıdadır.

Elde edilen UV koruyucu kaplama kompozisyonu püskürtme yöntemi ile cam ambalaj üzerine uygulanmaktadır. UV koruyucu kaplama kompozisyonun cam yüzeyine püskürtülme tabanca dikey hızı 50mm/sn ve tek yönde sprey atım ayarları ile optimum UV koruyucu kaplama kalınlığı ve buna bağlı olarak optimum performans elde edilmektedir. UV koruyucu kaplama kompozisyonun cam ambalaj üzerine püskürtülmesi esnasında cam ambalaj 90 devir/dakika devri ile dönmektedir. Cam ambalaj üzerindeki UV kaplamaların kalınlığı 1,0 – 1,5 mikrometre aralığındadır.

Seryum oksit içerikli UV koruyucu kaplama kompozisyonun cam ambalaj üzerinde yapılan uygulamaları sonucu cam geçirgenlik değerleri tablo 1 ve tablo 2’de verilmektedir. Tablo 1 de seryum oksit içerikli UV koruyucu kaplama kompozisyonu bir cam şişe ve tablo 2 de seryum oksit içerikli UV koruyucu kaplama kompozisyonu bir cam kavanoz yüzeylerine uygulanma sonuçları verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre cam ambalaj yüzeylerinde saydam ve homojen kaplamalar elde edilmiştir.

Tablo 1: Kaplamasız cam şişe ve %20 oranında seryum oksit içeren UV koruyucu kaplamalı cam şişe optik ölçümleri

	Kaplamasız cam şişe	%20 CeO₂ içeren kaplamalı şişe
% Tv	88,8	88,8
%Te	87,3	84,8
%Tuv	71,8	26,7

Tablo 2: Kaplamasız cam kavanoz ve %20 oranında seryum oksit içeren UV koruyucu kaplamalı cam kavanoz optik ölçümleri

	Kaplamasız cam kavanoz	%20 CeO₂ içeren kaplamalı kavanoz
% Tv	87,8	85,6
%Te	86,8	81,6
%Tuv	75,0	30,6

Kaplamaların mekanik mukavemet değerlerini ölçmek üzere %5 – 35 aralığında partikül miktarı içeren UV koruyucu kaplama çözeltisi uygulanan cam ambalajların sertlik ölçümleri ASTM D 3363 test standardına göre yapılmıştır. Sonuçlar, Tablo 3'te verilmektedir. Sertlik ölçümleri sonucu elde edilen değerlere göre nanopartikül miktarının artması TiO₂ ve ZnO içeren kaplamalarda sertlik değerinde az bir düşüş göstermektedir. Bunun yanında CeO₂ içeren UV koruyucu kaplamada nanopartikül miktarının artışının sertlik üzerinde etkisi olmamıştır. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre gerek CeO₂ gerekse TiO₂ ve ZnO içeren UV koruyucu kaplamalar için nanopartikül miktarının artışının sertlik üzerinde ciddi olumsuz etkisi olduğu söylenemez. Aynı zamanda elde edilen ölçüm sonuçlarına göre CeO₂ veya TiO₂ veya ZnO içeren UV koruyucu kaplamanın sertlik değeri yüksektir. Bilhassa nanopartikül miktarı %5-15 aralığında iken her üç bileşeni için de UV koruyucu kaplama en yüksek sertlik değerlerindedir.

Tablo 3. TiO₂, CeO₂ ve ZnO içeren UV koruyucu kaplamaların kalem sertlik test sonuçları

Kalem Sertlik Testi (ASTM D 3363)			
Ağırlıkça % nanopartikül miktarı	TiO ₂ içeren kaplamalar	CeO ₂ içeren kaplamalar	ZnO içeren kaplamalar
%5	9 H	9 H	9 H
%10	9 H	9 H	8 H
%15	9 H	9 H	8 H
%20	8 H	9 H	8 H
%25	8 H	9 H	-
%30	6 H	9 H	-
%35	6 H	9 H	-

Kaplamaların uygulandığı yüzeye tutunma değerlerini ölçmek üzere %5 – 35 aralığında partikül miktarı içeren UV koruyucu kaplama çözeltisi uygulanan cam ambalajların tutunma ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlar tablo 4’ de verilmektedir. ASTM D 3359 test standardına göre yapılan yüzey tutunma test ölçümleri sonucu elde edilen değerlere göre nanopartikül miktarının artması UV koruyucu kaplama çözeltisinin cama tutunmasını etkilememektedir.

Tablo 4. TiO₂, CeO₂ ve ZnO içeren UV koruyucu kaplamaların tutunma test sonuçları

Tutunma Testi (ASTM D 3359)			
Ağırlıkça % nanopartikül miktarı	TiO ₂ içeren kaplamalar	CeO ₂ içeren kaplamalar	ZnO içeren kaplamalar
%5	5 B	5 B	5 B
%10	5 B	5 B	5 B
%15	5 B	5 B	5 B
%20	5 B	5 B	5 B
%25	5 B	5 B	-
%30	5 B	5 B	-
%35	5 B	5 B	-

Kaplamaların uygulandığı yüzeye kimyasal dayanım değerlerini ölçmek üzere %5 – 35 aralığında partikül miktarı içeren UV koruyucu kaplama çözeltisi uygulanan cam ambalajlar baz dayanım testine maruz bırakılmıştır. Baz dayanım testi, ağırlıkça %0,5 Sodyum Hidroksit çözeltisi kullanılarak 65°C'daki etüvde 5'er dakika bekletilerek yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5’ te verilmektedir. Kimyasal dayanım

ölçümleri sonucu elde edilen değerlere göre nanopartikül miktarının artması UV koruyucu kaplama çözeltisinin kimyasal dayanımını azaltmaktadır.

Tablo 5. TiO₂, CeO₂ ve ZnO içeren UV koruyucu kaplamaların baz dayanım test sonuçları

Baz Dayanım Testi			
Ağırlıkça % nanopartikül miktarı	TiO ₂ içeren kaplamalar	CeO ₂ içeren kaplamalar	ZnO içeren kaplamalar
%5	5 çevrim	5 çevrim	5 çevrim
%10	5 çevrim	5 çevrim	5 çevrim
%15	3 çevrim	5 çevrim	3 çevrim
%20	3 çevrim	4 çevrim	3 çevrim
%25	2 çevrim	3 çevrim	-
%30	1 çevrim	3 çevrim	-
%35	1 çevrim	3 çevrim	-

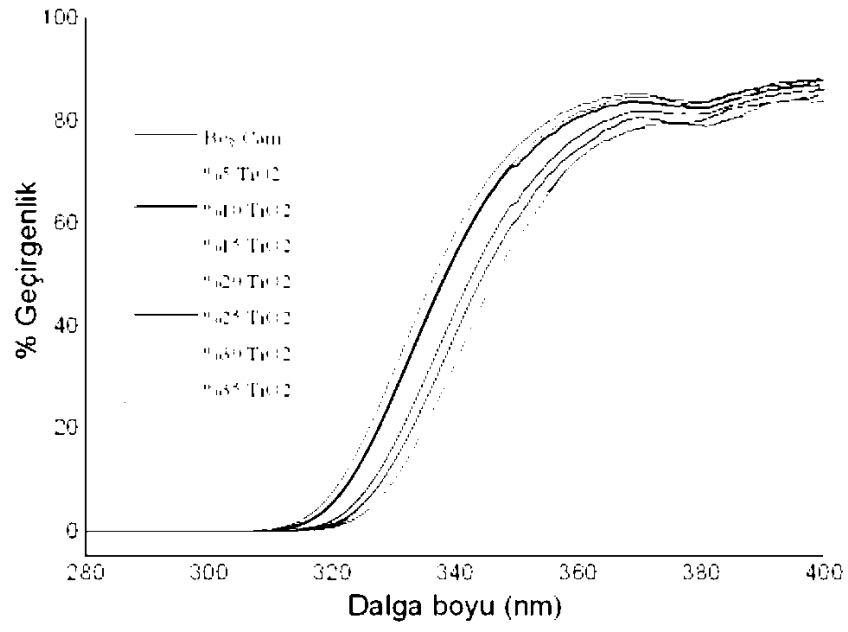
Kaplama kompozisyonu ile kaplanmış cam ambalajların UV koruma performansları bakteri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testte UV koruyuculuk, canlı kalan bakteri oranı ile doğru orantılıdır. Yani, UV koruyuculuk arttıkça bakterilerin canlılık yüzdesi de artmaktadır.

Kaplamaların uygulandığı yüzeyin UV koruyuculuk performansı ölçülmek üzere; 3 ve 6 kat %5 – %10 aralığında partikül miktarı içeren UV koruyucu kaplama çözeltisi uygulanmış olan cam ambalajlarda, bakterilerin canlı kalma oranları belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 6’ da verilmektedir. Antibakteriyellik ölçümleri sonucu elde edilen değerlere göre UV koruyucu kaplama çözeltisinin uygulanma kat sayısının artması mikro-organizmaların hayatta kalma yüzdeleri artırmaktadır. Aynı zamanda nanopartikül % miktarının artışı ile de mikroorganizmaların hayatta kalma yüzdeleri artırmaktadır. Test sonuçlarına göre, buluş konusu kaplama ile etkin bir UV koruyuculuğun yakalandığı gösterilmektedir.

Tablo 6. TiO₂, CeO₂ ve ZnO içeren kaplamaların mikro-organizmaları hayatta tutabilme yüzdeleri

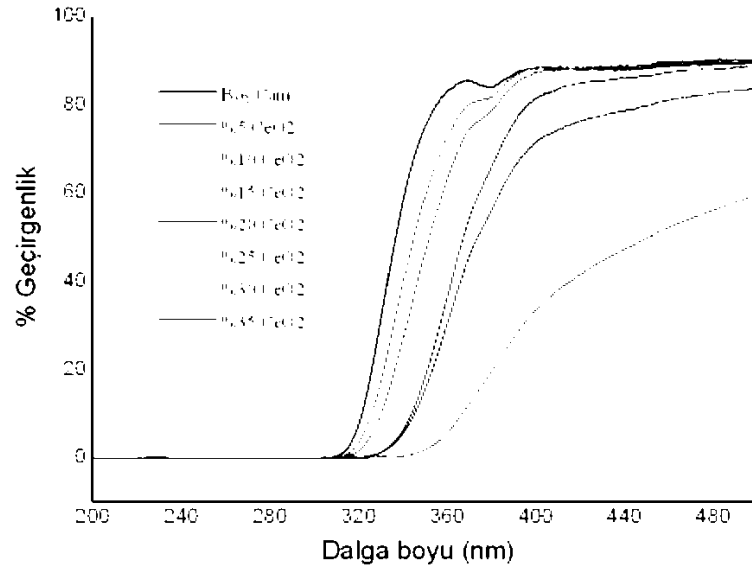
	Numune	UV ile ışınlandırma	Püskürtme kaplama kat sayısı	Bakteri kolonisi	Mikro- organizmaların hayatta kalma yüzdeleri
Kontrol Gurubu	Kontrol	-	-	320	%100
	Boş cam	+	-	167	%52
	Nanopartikül içermeyen kaplama	+	6	181	%57
CeO₂ katkılanmış numuneler	%5 CeO ₂	+	3	215	%67
	%5 CeO ₂	+	6	219	%68
	%7.5 CeO ₂	+	3	201	%63
	%7.5 CeO ₂	+	6	267	%83
	%10 CeO ₂	+	3	210	%66
	%10 CeO ₂	+	6	313	%98
TiO₂ katkılanmış numuneler	%5 TiO ₂	+	3	130	%16
	%5 TiO ₂	+	6	128	%17
	%7.5 TiO ₂	+	3	150	%39
	%7.5 TiO ₂	+	6	170	%49
	%10 TiO ₂	+	3	224	%72
	%10 TiO ₂	+	6	240	%77
ZnO katkılanmış numuneler	%5 ZnO	+	3	220	%11
	%5 ZnO	+	6	110	--
	%7.5 ZnO	+	3	147	%27
	%7.5 ZnO	+	6	251	%28
	%10 ZnO	+	3	180	%43
	%10 ZnO	+	6	200	%55

Buluşun koruma kapsamı ekte verilen istemlerde belirtilmiş olup kesinlikle bu detaylı anlatımda örnekleme amacıyla anlatılanlarla sınırlı tutulamaz. Zira teknikte uzman bir kişinin, buluşun ana temasından ayrılmadan yukarıda anlatılanlar ışığında benzer yapılanmalar ortaya koyabileceği açıktır.

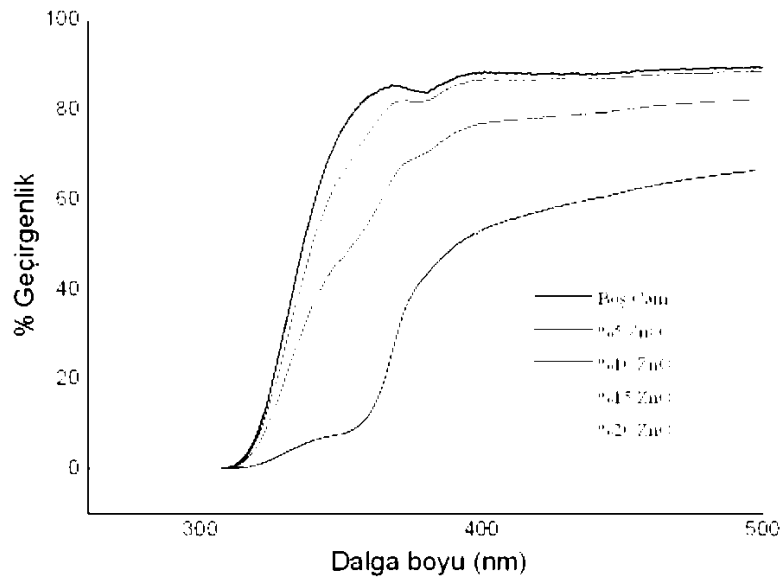


Şekil 1

2/2



Şekil 2



Şekil 3