

TCVN 6514 - 7 : 1999

AS 2070 - 7 : 1993 (E)

**VẬT LIỆU CHẤT Dẻo TIẾP XÚC VỚI THỰC PHẨM
PHẦN 7: POLYVINYLIDEN CLORUA (PVDC)**

*Plastics materials for food contact use –
Part 7: Poly(vinylidene chloride) (PVDC)*

Vật liệu chất dẻo tiếp xúc với thực phẩm

Phần 7: Polyvinyliden clorua (PVDC)

Plastics materials for food contact use – Part 7: Poly(vinylidene chloride) (PVDC)

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định các yêu cầu đối với vật liệu chất dẻo hợp chất poly(vinyliden clorua) PVDC dạng hạt hoặc dạng bột (điều 3) hoặc phân tán (điều 4) dùng để sản xuất vật dụng sử dụng tiếp xúc với thực phẩm.

Chú thích

- 1) PVDC dạng hạt và dạng bột dùng để sản xuất các sản phẩm nhựa như màng mỏng và thùng chứa
- 2) PVDC phân tán dùng để ép phủ như giấy bìa, màng mỏng, tấm, và các vật liệu được tạo thành trước dùng trong sản xuất túi chất dẻo, giấy gói và các sản phẩm bao gói khác.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 6514 - 6 : 1999 Vật liệu chất dẻo tiếp xúc với thực phẩm - Phần 6 : Chất mẫu.

TCVN 6514 - 8 : 1999 Vật liệu chất dẻo tiếp xúc với thực phẩm - Phần 8 : Chất phụ gia.

3 PVDC dạng hạt và dạng bột

3.1 Thành phần của hợp chất PVDC

3.1.1 Khái quát

Hợp chất PVDC phải được sản xuất từ nhựa PVDC (như quy định ở 3.2) và một hoặc nhiều phụ gia quy định ở TCVN 6514 - 8. Cũng có thể sử dụng các polyme, chất tạo huyền phù và chất mẫu quy định ở 3.2.4, 3.2.8 và 3.2.11 trong sản xuất hợp chất PVDC.

3.1.2 Hàm lượng monome

Hàm lượng monome trong hợp chất PVDC phải như sau:

- a) Monome vinyliden clorua: Hàm lượng monome vinyliden clorua của hợp chất PVDC (ở dạng hạt hoá, dạng bột) không được quá 20 mg/kg.

TCVN 6514 - 7 : 1999

b) Các monome khác: Nếu ở các tiêu chuẩn khác trong bộ tiêu chuẩn này có quy định hàm lượng monome riêng biệt còn dư lại, thì mức thấp nhất được quy định cho monome riêng cũng phải áp dụng cho hợp chất PVDC.

3.2 Thành phần của nhựa PVDC

3.2.1 Khái quát

Nhựa PVDC tiếp xúc với thực phẩm phải được sản xuất từ các chất quy định ở 3.2.3 đến 3.2.11.

3.2.2 Tỷ lệ phần trăm mắt xích vinyliden clorua

Nhựa PVDC phải chứa không ít hơn 50 % mắt xích vinyliden clorua tính theo khối lượng polyme.

3.2.3 Monome cho phép

Có thể sử dụng riêng vinyliden clorua hoặc kết hợp với bất kỳ một monome nào sau đây để sản xuất nhựa PVDC:

- a) Acrylamit
- b) Acrylic, itaconic và metacriic este của 2,3-epoxypropanol
- c) Axit acrylic, axit fumaric, axit itaconic, axit maleic, axit metacrylic và các este của chúng với rượu đơn chức mạch thẳng no C₁-C₁₈
- d) Acrylonitril
- e) Butadien
- f) Dialyl phtalat (tối đa đến 5 % theo khối lượng của tổng monome)
- g) Divinylbenzen
- h) Etylen, propylen, hoặc mono-olefin mạch thẳng
- i) 2-hydroxyetylmetacrylat
- j) N-hydroxymetylacrylamid
- k) N-hydroxymetylmetacrylamid
- l) N-metacrylamid
- m) Metacrylonitril
- n) Mono- và dieste acrylic và metacrylic với rượu hai chức mạch thẳng no C₂-C₆
- o) Poly(etylen oxit)dimetacrylat
- p) Styren

- q) 2-sunfoetyl metacrylat (tối đa đến 2,5 % theo khối lượng của tổng monome)
- r) Vinyl axetat và các este đồng đẳng
- s) Vinyl clorua
- t) Axit vinylsunfonic.

3.2.4 Polyme cho phép

Có thể sử dụng những polyme sau đây ở tất cả các bước trong sản xuất nhựa PVDC

- a) Homopolyme từ các monome liệt kê ở 3.2.3
- b) Copolyme từ 2 hoặc nhiều monome liệt kê ở 3.2.3
- c) Polyolefin đã clo hóa với điều kiện tổng lượng clo không quá 56 % theo khối lượng của vật liệu polyme
- d) Copolyme của butyl acrylat và vinylpyrrolidon butyl acrylat chiếm không quá 95 % tính theo khối lượng.
- e) Polyuretan có khối lượng phân tử ở khoảng 40 000 và 100 000 và có chứa ít hơn 0,01 % khối lượng của isoxyanat hoặc amin bậc nhất và được sản xuất từ bất kỳ hỗn hợp nào quy định ở (i) với bất kỳ hỗn hợp nào quy định ở (ii) dưới đây:
 - i) 1,6-Hexan diisoxyanat, 2,4-toluen diisoxyanat, 2,6 toluen diisoxyanat
 - ii) 1,4-Butandiol, polyeste của axit adipic với etylen glycol, trimetylolpropan, sản phẩm cộng hợp của propylen oxit hoặc etylen oxit với etandiol, 1,2-propandiol, glyxerol, trimetylolpropan, pentaerytriol hoặc sobitol.

3.2.5 Chất xúc tác và chất khơi mào

3.2.5.1 Khái quát

Có thể sử dụng các chất xúc tác và chất khơi mào quy định ở 3.2.5.2 và 3.2.5.3, với điều kiện tổng hàm lượng của chúng trong nhựa PVDC không được quá 0,7 % tính theo khối lượng.

3.2.5.2 Ngoài các yêu cầu ở 3.2.5.1, tổng hàm lượng chất xúc tác và chất khơi mào sau chứa trong nhựa PVDC không được quá 0,5 % tính theo khối lượng:

- a) Axetyl xyclohexylsunfonyl peroxit
- b) Amoni peroxydisunfat
- c) Amoni pesunfat
- d) Bis (2-butoxyetyl) peroxydicacbonat
- e) Bis (4-tert-butylxyclohexyl) peroxydicacbonat
- f) Bis (2,4-diclobenzoyl) peroxit
- g) Bis (3,5,5-trimetylhexanoyl) peroxit

TCVN 6514 - 7 : 1999

- h) *Tert*-butyl hydroperoxit
- i) *Tert*-butyl peroxy-pivalat
- j) Diacetyl peroxit
- k) Diacetyl (C_8-C_{14}) peroxit
- l) Dibenzoyl peroxit
- m) Di-*tert*-butyl peroxit
- n) Diethyl peroxydicacbonat
- o) Diisopropyl peroxydicacbonat
- p) Diisopropionyl peroxit
- q) Hydro peroxit
- r) Kali peroxydisulfat
- s) Pereste có cấu tạo R_1COOOR_2 trong đó R_1 và R_2 là anky, aryl, ankylaryl, hoặc ankoxy hoặc anky, aryl, ankylaryl hoặc ankoxy (C_2-C_{10}) thế bằng clo và brom
- t) Natri persulfat.

3.2.5.3 Các loại khác

Ngoài các yêu cầu ở 3.2.5.1 tổng hàm lượng chất xúc tác và chất khơi mào sau đây chứa trong nhựa PVDC không được quá 0,7 % tính theo khối lượng:

- a) Axit acobic
- b) 2,2-azobis (isobutyronitril)
- c) Natri hydroxymetylsulfinat (tổng mức sử dụng tối đa 0,15 % theo khối lượng nhựa, xem 3.2.9)
- d) Natri sunfit
- e) Dioxit lưu huỳnh.

3.2.6 Chất ức chế phản ứng trùng hợp

Có thể sử dụng các chất ức chế sau đây với điều kiện tổng hàm lượng của chúng trong nhựa PVDC không được quá 0,01 % tính theo khối lượng:

- a) Đồng naphthenat
- b) 2,5-dihydroxy-1,4 benzoquinon
- c) Diphenylamin
- d) Hydroquinon.

- e) Axit metacrylic
- f) 1,4-Naphtoquinon
- g) Phenol
- h) Phenothiazin
- i) Axit picric
- j) *p-tert*-butylcatechol
- k) Tributylamin
- l) Trietanolamin
- m) Trinitrobenzen.

Có thể sử dụng 4-metoxyphecol làm chất ức chế phản ứng trùng hợp cho monome vinyl clorua, với điều kiện lượng được sử dụng không được quá 0,035 % tính theo khối lượng monome.

3.2.7 Chất tạo nhũ tương

Có thể sử dụng các chất tạo nhũ tương sau đây, với điều kiện tổng hàm lượng của chúng trong nhựa PVDC không quá 4 % tính theo khối lượng

- a) Ankyll và ankylaryl sunfat natri, kali và amoni, nhóm ankyll có chứa C₁₀-C₂₀
- b) Ankyll (C₈-C₁₈) sunfat, muối natri
- c) Ankyll và ankylaryl sunfonat natri, kali, amoni, nhóm ankyll có chứa C₁₀-C₂₀
- d) Ankyll diphenylete disunfonat chứa nhóm C₈-C₁₃
- e) Muối natri, kali và amoni của axit hydroxylic béo C₁₂-C₂₀ và sunfonyl của chúng hoặc các dẫn xuất axetyl
- f) Sản phẩm trùng ngưng của poly(etylen oxit) 20 socbitan với axit béo C₇-C₂₀
- g) Este socbitol hoặc socbitan với axit béo no hoặc không no có tổng nguyên tử cacbon lớn hơn C₇
- h) Rượu béo C₁₀-C₂₀
- i) Sản phẩm trùng ngưng của etylen oxit hoặc oxit propylen với rượu đơn chức, mạch thẳng C₁₂-C₂₀ và muối natri và amoni sunfat của chúng
- j) Sản phẩm trùng ngưng của etylen oxit hoặc propylen oxit với axit đơn chức, mạch thẳng C₁₂-C₂₀ và natri và amoni sunfat của chúng
- k) Sản phẩm trùng ngưng của etylen oxit hoặc propylen oxit với ankyllphenol có nhóm ankyll C₇ hoặc lớn hơn, và natri, amoni sunfat của chúng

TCVN 6514 - 7 : 1999

- l) Sản phẩm trùng ngưng của etylen oxit hoặc propylen oxit với ankyl và diankyl amin C_1-C_{20}
- m) Natri 1-hydroxyoctadexylsunfonat
- n) Muối natri, kali và amoni của axit sunfo-suxinic và mono, dieste của chúng với rượu đơn chức, mạch thẳng no C_4-C_{20}
- o) Muối natri, kali và amoni của axit béo mạch thẳng lớn hơn C_7

3.2.8 Chất tạo huyền phù

Có thể sử dụng các chất tạo huyền phù sau đây với điều kiện tổng hàm lượng của chúng trong nhựa PVDC không quá 1 % tính theo khối lượng

- a) Anginat và các muối natri và kali của chúng
- b) Copolyme và hỗn hợp polyme của vinylpyrrolidon, vinyl axetat hoặc vinyl propionat, phân tử lượng tương đối lớn hơn 20 000
- c) Hydroxyetylxenlulo
- d) Hydroxypropylxenlulo
- e) Hydroxypropylmetylxenlulo
- f) Metylxenlulo
- g) Canxi, kali và natri photphat
- h) Poly(vinyl axetat), thủy phân một phần
- i) Poly(vinyl alcol) có độ nhớt ít nhất 20 mPa.s ở 20 °C trong dung dịch nước 4 %
- j) Polyvinylpyrrolidon có độ nhớt ít nhất 34 mPa.s ở 20 °C trong dung dịch nước 5 %
- k) Natri cacboxymetylxenlulo

3.2.9 Chất chuyển mạch

Có thể sử dụng các chất chuyển mạch sau đây với điều kiện tổng hàm lượng của chúng trong nhựa PVDC không quá 0,5 % tính theo khối lượng

- a) 1-Buten-3-ol
- b) Diclôetylen
- c) Diisopropyl xantogenat disunfit
- d) Isobuten
- e) Ankyl mạch thẳng hoặc có nhánh ($C_{10}-C_{14}$) mercaptan
- f) Pectôetylen

g) Kali dimetylditiocacbammat

h) Natri hydroxymetylsunfinat (tổng mức sử dụng tối đa 0,15 % theo khối lượng nhựa (cũng xem ở 3.2.5)

3.2.10 Chất mang

Có thể sử dụng các chất mang sau đây để đưa vào chất chuyển mạch, với điều kiện tổng hàm lượng của chúng trong nhựa PVDC không quá 0,1 % tính theo khối lượng

- a) Axeton
- b) Ankan C₂-C₁₀
- c) Cacbon tetracolorua
- d) Clorofom
- e) Etanol
- f) Etylen diclorua
- g) 2-propanol
- h) Metanol
- i) Metyl etyl keton
- j) Tetra hydrofuran
- k) Toluen
- l) Tricloetylen
- m) Xylen

3.2.11 Chất mẫu

Chất mẫu theo TCVN 6514 - 6 : 1999.

3.2.12 Chất phụ gia

Có thể sử dụng các phụ gia liệt kê ở TCVN 6514 - 8 trong sản xuất nhựa PVDC, với điều kiện lượng phụ gia được sử dụng không quá lượng phụ gia quy định cho hợp chất PVDC. Điều kiện và giới hạn sử dụng phụ gia trong hợp chất PVDC cũng áp dụng cho nhựa PVDC.

4 Nhựa PVDC phân t án

4.1 Thành phần

3.1.1 Khái quát

TCVN 6514-7 : 1999

PVDC phân tán dùng cho vật liệu phủ sử dụng tiếp xúc với thực phẩm được sản xuất từ các chất quy định ở 4.1.3 đến 4.1.11.

4.1.2 Tỷ lệ phần trăm của mắt xích vinyliden clorua

PVDC phân tán phải chứa không ít hơn 50 % mắt xích vinyliden clorua tính theo khối lượng vật liệu polyme.

4.1.3 Monome cho phép

Có thể sử dụng riêng vinyl liden clorua hoặc kết hợp với bất kì monome nào liệt kê ở 3.2.3 để sản xuất PVDC phân tán.

Ngoài ra, PVDC phân tán cũng có thể chứa axit 2-acryl-amid-2-metylpropan sunfonic và muối natri của chúng (cao nhất đến 2,5 % khối lượng tổng monome).

4.1.4 Chất xúc tác và chất khơi mào

4.1.4.1 Khái quát

Có thể sử dụng chất xúc tác và chất khơi mào quy định ở 4.1.4.2 và 4.1.4.3 với điều kiện tổng khối lượng của chúng trong PVDC phân tán tính theo chất rắn không quá 0,7 %.

4.1.4.2 Các loại peroxit

Ngoài yêu cầu quy định ở 4.1.4.1 tổng hàm lượng các chất xúc tác và chất khơi mào dưới đây không quá 0,5 % tính theo khối lượng chất rắn:

- a) Amoni peroxydisunfat
- b) Amoni pesunfat
- c) Diaxyl (C_8-C_{14}) peroxit
- d) Dibenzoyl peroxit
- e) Di-*tert*-butyl peroxit
- f) Hydro peroxit
- g) Pereste có cấu trúc R_1COOR_2 ở đây R_1 và R_2 là ankyl, aryl, ankylaryl hoặc ankoxy, ankyl, aryl, ankylaryl, ankoxy (C_1-C_{10}) thế bằng clo và brom
- h) Kali peroxydisunfat
- i) Natri pesunfat
- j) *Tert*-butyl hydroperoxit
- k) *Tert*-butyl peroxyvaliat.

4.1.4.3 Các loại khác

Ngoài các yêu cầu ở 4.1.4.1 có thể sử dụng các chất xúc tác và chất khơi mào liệt kê ở 3.2.5.3 để sản xuất PVDC phân tán với cùng giới hạn sử dụng tính theo chất rắn.

4.1.5 Chất ức chế phản ứng trùng hợp

Có thể sử dụng các chất ức chế phản ứng trùng hợp liệt kê ở 3.2.6 với điều kiện tổng hàm lượng của chúng trong PVDC phân tán tính theo chất rắn không được quá 0,01 %.

Có thể sử dụng 4-metoxylphenol như chất ức chế phản ứng trùng hợp cho monome vinyliden clorua với điều kiện tổng hàm lượng sử dụng không quá 0,035 % tính theo khối lượng monome.

4.1.6 Chất tạo nhũ tương

Có thể sử dụng các chất tạo nhũ tương ở 3.2.7 với điều kiện tổng hàm lượng của chúng trong PVDC phân tán tính theo chất rắn không được quá 4 %.

4.1.7 Chất tạo huyền phù

Có thể sử dụng các chất tạo huyền phù sau với điều kiện tổng hàm lượng của chúng trong hỗn hợp với bất kì chất làm đông đặc nào liệt kê ở 4.1.8 khi phân tán đều không được quá 1 % tính theo khối lượng chất rắn.

- a) Copolyme và hỗn hợp polyme của vinylpyrrolidon, vinyl axetat hoặc vinyl propionat, khối lượng phân tử lớn hơn 20 000
- b) Canxi, kali và natri photphat
- c) Poly(vinyl axetat) thủy phân một phần
- d) Poly(vinyl alcol) có độ nhớt ít nhất là 20mPa.s ở 20 °C trong dung dịch nước 4 %
- e) Polyvinyl pyrrolidon có độ nhớt ít nhất là 34mPa.s ở 20 °C trong dung dịch nước 5 %.

4.1.8 Chất làm đặc

Có thể sử dụng các chất làm đặc sau đây với điều kiện tổng hàm lượng của chúng trong hỗn hợp với bất kì chất huyền phù nào liệt kê ở 4.1.7 khi phân tán đều không được quá 1 % tính theo khối lượng chất rắn :

- a) Anginat và muối kali, natri của chúng
- b) Amoni acrylat
- c) Amoni metalacrylat
- d) Etylxenluloc
- e) Hydroxyetylxenluloc

TCVN 6514 - 7 : 1999

- f) Hydroxypropylxenulo
- g) Hydroxypropylmetylxenulo
- h) Metylxenulo
- i) Natri acrylat
- j) Natri cacboxymetyl xenulo
- k) Natri metalcrylat.

4.1.9 Chất chuyển mạch

Có thể sử dụng các chất chuyển mạch liệt kê ở 3.2.9 trong PVDC phân tán với cùng một giới hạn sử dụng so với chất rắn.

4.1.10 Sáp parafin và chất bôi trơn

Để tránh sự tạo thành khối đặc của vật liệu phủ thành phẩm có thể đưa các chất sáp và chất bôi trơn sau đây vào trong hỗn hợp chất phân tán theo kinh nghiệm thực tế:

- a) Axit béo, không nhánh (C_6-C_{22}), no và không no có nhiều nhất 1 % chất chống tạo xà phòng như amid, este sacaroza, và sản phẩm mono, di và triglyxerit từ phản ứng của chúng với glyxerol
- b) Dầu thầu dầu hydro hóa (triglyxerit của axit 12-hydroxystearic)
- c) Sáp parafin, vi tinh thể hoặc chất rắn, bao gồm cả loại tổng hợp
- d) Sáp tạo ra từ axit montanic ($C_{26}-C_{32}$) và este và muối canxi của chúng
- e) Sáp ví dụ như sáp ong hoặc sáp carnauba (tự nhiên từ cây cọ)
- f) Kẽm stearat.

4.1.11 Chất màu

Chất màu theo TCVN 6514 - 6 : 1999.

4.1.12 Chất phụ gia

Có thể sử dụng các phụ gia sau đây theo kinh nghiệm thực tế trong sản xuất PVDC phân tán

- a) Amoni nydroxit
- b) Muối canxi, natri của các axit benzoic, xitric, clohydric, photphoric, sobic, và sunfuric
- c) Nhôm oxit, canxi, magie, silic, titan, kẽm

- d) Nhôm silicat, canxi, magie, kali, natri, bao gồm cả (diatomaceous earth) cao lanh và mica
- e) Natri hydroxit
- f) Muối natri của EDTA
- g) Nước (uống được).

5 Ghi nhãn

Tất cả các bao bì và thùng chứa từ vật liệu chất dẻo PVDC tiếp xúc với thực phẩm phải ghi nhãn rõ, bền với các thông tin sau:

- a) Tên, nhãn thương phẩm, dấu hiệu thích hợp để nhận biết nhà sản xuất
 - b) Mã hay số hiệu của từng mẻ, đợt sản xuất
 - c) Tên và cấp loại hợp chất
 - d) Nhãn ghi "tiếp xúc với thực phẩm" phải in chữ không nhỏ hơn chữ dùng để ghi tên và cấp hạng hợp chất. Nhãn này phải đặt ngay sau hoặc ngay dưới tên và cấp hạng hợp chất.
-