



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

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

(11)



1-0026822

(51)<sup>7</sup> C09D 183/04; B01J 23/26; B01J 31/22; (13) B  
C09D 5/16; C08G 77/14; C08L 83/04;  
B01J 23/06; C08G 77/08

(21) 1-2015-02630

(22) 19/12/2013

(86) PCT/FR2013/000354 19/12/2013

(87) WO2014/096572 26/06/2015

(30) 12/03542 20/12/2012 FR

(45) 25/12/2020 393

(43) 26/10/2015 331A

(73) ELKEM SILICONES FRANCE SAS (FR)

21 avenue Georges Pompidon, F-69003 Lyon, France

(72) MALIVERNEY Christian (FR); BLANC Delphine (FR); PLATEL Delphine (FR).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) VẬT PHẨM CÓ ĐẶC TÍNH CHỐNG ĐÓNG BÁM ĐỂ SỬ DỤNG TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC VÀ PHƯƠNG PHÁP PHỦ LỚP PHỦ CHỐNG ĐÓNG BÁM

(57) Sáng chế đề cập đến vật phẩm có đặc tính chống đóng bám để sử dụng trong môi trường nước, đặc biệt trong nước biển, và đến phương pháp phủ lớp phủ chống đóng bám để kìm hãm sự phát triển của các sinh vật thủy sinh trên các kết cấu ngập nước hoặc bán ngập nước.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến vật phẩm có đặc tính chống đóng bám để sử dụng trong môi trường nước, đặc biệt trong nước biển, và đến phương pháp phủ lớp phủ chống đóng bám để kìm hãm sự phát triển của các sinh vật thủy sinh trên các kết cấu ngập nước hoặc bán ngập nước.

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

Sáng chế liên quan đến lĩnh vực sơn chống đóng bám trong môi trường biển. Sơn chống đóng bám trong môi trường biển là loại sơn tạo lớp phủ ngoài cùng cho thân tàu thủy để ngăn không cho động vật hoặc thực vật bám vào thân tàu thủy. Chúng được sử dụng vì các lý do an toàn, duy trì tính cơ động của tàu thủy, làm giảm mức tiêu thụ nhiên liệu, chống ăn mòn và giảm khối lượng của các kết cấu.

“Lớp đóng bám sinh học” là vấn đề thường gặp ở các vật liệu chìm trong môi trường biển. Để ngăn ngừa được hiện tượng này, cần tới chi phí bảo dưỡng đáng kể.

Đặc biệt, sự hình thành “lớp đóng bám sinh học” hoặc “lớp đóng bám” xảy ra ở vùng chìm trong nước biển, nơi mà lớp gồm các phân tử hữu cơ và vô cơ được hấp phụ vào bề mặt của vật liệu cực nhanh. Lớp chất hấp phụ này, còn được gọi là “lớp màng sinh học”, có tác dụng làm lớp trung gian để các vi khuẩn có mặt trong huyền phù nước biển bám vào.

Sự xâm chiếm bề mặt như vậy của vi khuẩn biển xảy ra rất nhanh và đạt tới trạng thái ổn định chỉ sau vài giờ đến vài ngày. Cuối cùng, cả các sinh vật biển khác cũng xâm chiếm bề mặt này, các vi khuẩn đã bám dính tạo ra mối quan hệ cộng sinh với các sinh vật khác. Tất cả các sinh vật sống bám dính vào bề mặt như vậy tạo thành “lớp đóng bám sinh học” hoặc “lớp đóng bám”.

Sự đóng bám trong môi trường biển xảy ra trên mọi kết cấu bất kỳ bị ngập trong nước biển, như tàu thủy, ống dẫn dầu, tháp làm nguội và đường dây điện, kết cấu bến cảng, cảm biến biển, hệ thống nuôi trồng thủy sản, v.v.. Mức độ gây tổn hại là đáng kể và đa dạng. Đặc biệt, các kết cấu bị phủ bởi các sinh vật này có tính năng bị suy giảm đáng kể.

Cụ thể, đối với các thân tàu thủy, sự đóng cặn bởi các sinh vật biển khác nhau làm tăng lực ma sát giữa thân tàu thủy và nước biển, làm giảm tốc độ và có thể dẫn đến việc tăng mức tiêu thụ nhiên liệu. Chẳng hạn ở đáy tàu thủy không được bảo vệ bằng chế phẩm chống đóng bám, có thể chỉ sau khoảng thời gian không đầy 6 tháng ở biển, sẽ có khoảng 150 kg vi sinh vật đóng bám trên một mét vuông.

Để tránh tổn thất về mặt kinh tế như vậy, và cũng để ức chế hiện tượng ăn mòn tốt hơn, sơn chống đóng bám được sơn lên các phần kết cấu tiếp xúc với nước,

để ngăn ngừa hoặc làm giảm đáng kể mức độ đóng bám của các sinh vật biển. Nguyên lý của sơn chống đóng bám dựa trên sự giải phóng có kiểm soát các chất có hoạt tính ở mặt phân cách giữa kết cấu và nước biển. Hiệu lực của sơn được duy trì chừng nào mà nồng độ của chất có hoạt tính được giải phóng ở bề mặt vẫn còn hiệu quả và đều đặn. Do đó, phần lớn sơn chống đóng bám chứa thuốc diệt sinh vật thường là hợp chất hữu cơ kim loại (dựa trên cơ sở thiếc, đồng hoặc kẽm) hoặc hợp chất hữu cơ (thuốc diệt nấm, thuốc diệt tảo, thuốc diệt khuẩn) có tác dụng ngăn không cho các sinh vật biển gây bẩn bám vào nhờ độc tính của thuốc.

Tuy nhiên, vấn đề đồng thời xảy ra khi sử dụng các loại sơn này là ở chỗ chúng giải phóng vào môi trường biển các chất gây hại cho hệ động thực vật biển. Ngoài ra, các lớp phủ này có độ nhám tăng dần và thoái biến từ từ, khiến làm tăng mức tiêu thụ nhiên liệu và tăng tiếng ồn thủy lực phát ra từ kết cấu ngập trong nước.

Khó khăn mới này được giải quyết bằng cách sử dụng sơn chống đóng bám tự làm sạch. Ngoài việc có các chất diệt sinh vật, sơn này có mức tổn hao độ dày đều đặn và có kiểm soát theo thời gian dưới tác động thủy phân bề mặt của nước biển và tác động mài mòn do sự chuyển động của tàu thủy. Tốc độ mài mòn chậm của lớp phủ khi tiếp xúc với nước biển khiến cho sơn này có thể liên tục làm mới bề mặt chứa các chất diệt sinh vật.

Sơn chống đóng bám tự làm sạch được phát triển từ những năm 1960 trên cơ sở các muối thiếc. Chúng là sơn tự làm sạch được tạo ra từ copolyme thiếc tributyl (TBT) metacrylat có độ thấm thấu không đổi. Sản phẩm ghép của TBT với chất kết dính acrylic thấm tách chậm qua đường thủy phân trong nước. Ví dụ về sơn loại này đã được mô tả trong các tài liệu FR-A-2 266 733, FR-A-2 557 585, EP-A-0 051 930 và GB-A-2 118 196.

Thiếc tributyl (TBT) là chất diệt sinh vật rất có hiệu quả, đã từng được sử dụng nhiều nhất trong sơn chống đóng bám, nhưng sản phẩm này, các phân tử thoái biến của chúng và các chất chuyển hoá từ chúng đã được chứng minh là gây ô nhiễm một cách nghiêm trọng và liên tục. Vì các lý do này, tổ chức hàng hải quốc tế (International Maritime Organization) đã cấm sử dụng sơn chống đóng bám trên cơ sở thiếc.

Sơn chống đóng bám được sử dụng ngày nay chủ yếu dựa trên cơ sở hợp chất chứa đồng và/hoặc các hợp chất hoá học tổng hợp, và cả trên cơ sở các polyme silicon.

Đối với sơn trên cơ sở đồng, mặc dù chúng ít độc hơn so với các muối thiếc, nhưng chúng thường được tạo ra với lượng lớn đồng (I) oxit (xem, ví dụ, tài liệu EP-A-051 930 hoặc FR-A-2 557 585), chất kết dính chính trên cơ sở các polyme đặc biệt thường thuộc loại acrylic. Tuy nhiên, các sơn này chỉ có hiệu quả chống đóng bám đối với hệ động vật biển, và để có được hiệu quả chống lại sự phát triển của tảo,

thì cần phải bổ sung các thuốc diệt cỏ, và điều này có thể gây ra các mối đe dọa mới cho môi trường.

Do đó, phương án lựa chọn này không đem lại giải pháp bền vững để bảo vệ môi trường chống lại sự thải ra lượng đáng kể các ion kim loại nặng, cụ thể ion đồng, khi sử dụng sơn không chứa thiếc mà chứa nhiều đồng.

Giải pháp khác để ngăn ngừa việc làm bẩn bề mặt của các kết cấu tiếp xúc với nước biển là phủ các bề mặt này bằng ít nhất một lớp phủ bảo vệ, trong đó lớp ngoài của lớp phủ này tiếp xúc với nước được làm bằng thể đàn hồi silicon. Các lớp phủ này được tạo ra từ sơn được gọi là “lớp phủ ngừa đóng bám”. Nguyên lý của các sơn chống đóng bám mới này là tạo ra bề mặt rất trơn nhẵn, với sức căng bề mặt thấp, khiến cho các sinh vật khó có thể bám được vào. Khi các bề mặt như vậy ở trạng thái ổn định, các sinh vật biển có thể lắng phủ một cách tự nhiên trên đó. Tuy nhiên, vì lớp phủ ngoài trên cơ sở silicon có tính mềm dẻo và sức căng bề mặt thấp, nên các sinh vật này sẽ dễ dàng bị loại bỏ bởi lực gây ra bởi sự chuyển động của nước hoặc tác động của ma sát khi tàu thủy chuyển động. Điều này cũng có nghĩa là, nếu sự chuyển động nước quanh thân tàu là đủ mạnh, thì tác dụng tự làm sạch xảy ra một cách tự nhiên.

Nhờ có các đặc tính này, ngay cả các tàu thủy ít chạy trên biển hoặc trên nước ít chuyển động cũng được lợi nhờ việc khoảng thời gian giữa các lần làm sạch nó được tăng lên. Đó là nhờ vào việc các sinh vật biển khó bám chắc vào bề mặt này; nên việc làm sạch cũng dễ dàng hơn.

Các sơn trên cơ sở silicon tạo ra lớp phủ chống đóng bám này được xem là rất hữu ích vì:

- chúng hoàn toàn thân thiện với môi trường biển: không chứa chất thải kim loại, và
- chúng làm tăng độ lướt của tàu thủy, làm giảm từ 1% tới 5% mức tiêu thụ nhiên liệu và do đó làm giảm mức khí thải gây hiệu ứng nhà kính

Có nhiều công bố đơn yêu cầu cấp patent, ví dụ công bố đơn yêu cầu cấp patent số FR-A-2 083 029 và US-A-3 702 778, đã đề cập đến các lớp phủ, trong đó lớp phủ ngoài cùng, còn được gọi là “lớp phủ ngoài”, là thể đàn hồi silicon được hóa rắn trong điều kiện nóng hoặc lạnh.

Ví dụ, đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 07/847 401, nộp ngày 6/3/1992, đã mô tả hệ sơn chống đóng bám ba lớp chứa ít nhất một lớp phủ lót epoxy, một lớp chất tăng cường bám dính (lớp phủ liên kết) và một lớp phủ chống đóng bám (lớp phủ ngoài) trên cơ sở thể đàn hồi silicon. Lớp phủ lót epoxy trong cùng thường là lớp phủ mỏng được phủ để tạo ra bề mặt mới và sạch cho lớp phủ liên kết có thể được dính vào. Lớp phủ liên kết bao gồm hợp chất polysiloxan hữu cơ và chất hóa rắn. Lớp phủ chống đóng bám bao gồm organopolysiloxan, alkyl silicat, chất hóa rắn và

chất xúc tác trên cơ sở thiếc. Lớp phủ lót epoxy được phủ một cách trực tiếp lên nền mang. Lớp phủ liên kết được phủ lên lớp phủ lót epoxy. Sau đó, lớp phủ chống đóng bám, như lớp phủ silicon, được phủ và được tạo liên kết ngang trên lớp phủ liên kết sau khi một phần lớp phủ này hóa rắn.

Lớp phủ chống đóng bám (lớp phủ ngoài) trên cơ sở thể đàn hồi silicon cũng có thể bao gồm các chất lỏng để làm tăng tác dụng “chống đóng bám”, cụ thể bao gồm các hợp chất sau:

- các loại dầu metylphenylpolysiloxan (US-A-4 025 693),
- hợp chất trên cơ sở hydrocacbon dạng lỏng, ví dụ polyolefin,
- chất dẻo hoá,
- dầu bôi trơn (FR-A-2 375 305),
- parafin lỏng và sáp vazolin dạng rắn (JP-A-83/013 673),
- polyme dẻo nhiệt như PVC,
- copolyme vinyl clorua/vinyl axetat (Kokai JP-A-79/026 826), hoặc
- các chất hoạt động bề mặt cation, anion, không ion hoặc lưỡng tính (JP-A-85/258 271).

Để tạo ra lớp phủ đàn hồi silicon, các chế phẩm silicon được sử dụng thường chứa dầu silicon, thường là polydimetylsiloxan dễ phản ứng có các nhóm hydroxyl hóa ở cuối mạch, tùy ý có thể được tạo nhóm chức trước với silan để tạo ra nhóm alkoxy ở cuối mạch, chất tạo liên kết ngang và chất xúc tác đa trùng ngưng, thường là muối thiếc hoặc alkyl titanat, chất độn gia cường và các chất phụ gia tùy ý khác, như chất độn, chất tăng cường bám dính, chất tạo màu, v.v...

Các chế phẩm polysiloxan hữu cơ lưu hóa ở nhiệt độ trong phòng này là đã biết và được phân loại thành 2 nhóm riêng biệt: chế phẩm một thành phần (single-component compositions (RTV-1)) và chế phẩm hai thành phần (two-component compositions (RTV-2)). Thuật ngữ “RTV” là chữ viết tắt cho cụm từ “lưu hóa ở nhiệt độ trong phòng”.

Trong quá trình tạo liên kết ngang, nước (hoặc được tạo ra bởi không khí ẩm trong trường hợp chế phẩm RTV-1, hoặc được đưa vào làm một phần của chế phẩm trong trường hợp chế phẩm RTV-2), dưới tác dụng của các chất xúc tác trên cơ sở thiếc cacboxylat, sẽ làm cho phản ứng đa trùng ngưng xảy ra để tạo mạng đàn hồi.

Nói chung, các chế phẩm một thành phần (RTV-1) sẽ tạo liên kết ngang khi chúng được tiếp xúc với hơi ẩm từ không khí, tức là chúng không thể tạo liên kết ngang trong một môi trường kín. Ví dụ, các chế phẩm silicon một thành phần tạo liên kết ngang trong điều kiện lạnh theo cơ chế thủy phân nhóm chức dễ phản ứng của axetoxysilan, ketiminoxysilan, alkoxyasilan, v.v., tiếp đó là các phản ứng ngưng tụ giữa các nhóm silanol được tạo thành và nhóm chức dễ phản ứng còn lại khác. Nói chung, phản ứng thủy phân được tiến hành nhờ hơi nước, hơi nước này khuếch

tán vào chất từ bề mặt được tiếp xúc với môi trường. Nói chung, động học của phản ứng đa trùng ngưng là cực kỳ chậm; do đó các phản ứng này được xúc tác bằng chất xúc tác thích hợp. Để làm chất xúc tác, người ta thường sử dụng các chất xúc tác trên cơ sở thiếc, titan, amin hoặc hỗn hợp chứa các chất xúc tác này. Các chất xúc tác trên cơ sở thiếc (xem, cụ thể tài liệu FR-A-2 557 582) và titan (xem, cụ thể FR-A-2 786 497) là các chất xúc tác rất có hiệu quả. Thề đàn hồi silicon trong chế phẩm một thành phần có nhóm  $-Si(OR)$  ở cuối mạch đôi khi được gọi là thề đàn hồi alkoxy.

Đối với chế phẩm hai thành phần, chúng được bán và được lưu giữ dưới dạng hai thành phần, thành phần thứ nhất chứa các vật liệu polyme nền và thành phần thứ hai chứa chất xúc tác. Hai thành phần này được trộn tại thời điểm sử dụng và hỗn hợp này liên kết ngang dưới dạng thề đàn hồi tương đối cứng. Chế phẩm hai thành phần này là đã biết và cụ thể đã được mô tả trong ấn phẩm Walter Noll "Chemistry and Technology of Silicones" 1968, xuất bản lần thứ hai, các trang từ 395 đến 398.

Các chế phẩm này chủ yếu bao gồm các thành phần sau:

- polydiorganosiloxan dễ phản ứng có các nhóm silanol ở cuối mạch (ví dụ  $\alpha, \omega$ -di(hydroxydimethylsilyl)(polydimethylsiloxan), trong mạch hoặc ở cuối mạch,
- chất tạo liên kết ngang,
- chất xúc tác trùng ngưng, và
- tùy ý nước, thường có mặt khi dialkyl thiếc dicarboxylat được dùng làm chất xúc tác (việc hoạt hóa chất xúc tác này là nhờ nước).

Thông thường, chất xúc tác ngưng tụ là có chứa hợp chất hữu cơ thiếc. Thực vậy, nhiều chất xúc tác trên cơ sở thiếc đã được đề xuất làm các chất xúc tác tạo liên kết ngang đối với các chế phẩm RTV-1 hoặc RTV-2. Các chất xúc tác đa trùng ngưng thông thường bao gồm các hợp chất dialkyl thiếc, cụ thể dialkyl thiếc dicarboxylat như các hợp chất dibutyltin đilaurat và dibutyltin diaxetat, alkyl titanat, như tetrabutyl titanat hoặc tetraisopropyl titanat, hoặc titan chelat (EP-A-0 885 933, US-5 519 104, US-A-4,515,932, US-A-4,563,498, US-A-4,528,353).

Tuy nhiên, các chất xúc tác trên cơ sở alkyl thiếc mặc dù chúng là chất xúc tác rất có hiệu quả, thường không màu, lỏng và tan trong các dầu silicon, có nhược điểm là tính (độc CMR2 đối với việc tái sinh).

Do đó, để phát triển bền vững, cần phải phát triển sơn chống đóng bám mới không chứa các chất xúc tác gây độc bất kỳ.

Ví dụ, đặc tính quan trọng của chế phẩm silicon dễ hóa rắn là thời gian làm việc (thời gian bảo quản trong bình hoặc thời gian làm việc), tức là thời gian trong đó chế phẩm này có thể được sử dụng sau khi trộn mà không bị hóa rắn.

Thời gian này phải đủ dài để cho phép sử dụng nó, nhưng đủ ngắn để thu được lớp phủ cứng. Ví dụ, đối với lớp phủ thuộc loại lớp phủ liên kết hoặc lớp phủ ngoài, nói chung thời gian làm việc cần nằm trong khoảng từ 2 đến 4 giờ khi nhiệt

độ bên ngoài nằm trong khoảng từ 20 đến 30°C. Hiện nay, một trong các phương pháp để điều chỉnh thời gian làm việc này là thay đổi bản chất của các thành phần được sử dụng, như chất xúc tác hoặc chất tạo liên kết ngang.

Vì tất cả các lý do này, ngày nay các chiến lược mới để chống bám dính của việc đóng bám dưới nước, và cụ thể đóng bám trong môi trường biển, đang được phát triển.

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

Mục đích của sáng chế là đề xuất vật phẩm có đặc tính chống đóng bám có các lớp phủ thu được bằng cách sử dụng sơn chống đóng bám chứa các thành phần không bị cấm (thuốc diệt sinh vật hoặc chất xúc tác) và không chứa thiếc.

Do đó, sáng chế đề cập đến vật phẩm có đặc tính chống đóng bám và được dự định để sử dụng trong môi trường nước, đặc biệt là trong môi trường nước biển, bao gồm:

Vật phẩm có đặc tính chống đóng bám để sử dụng trong môi trường nước, đặc biệt là trong môi trường nước biển, bao gồm:

- a) nền mang (1),
  - b) ít nhất một lớp phủ tăng cường bám dính (3) được lắng phủ trên nền mang (1) nêu trên, và
  - c) ít nhất một lớp phủ chống đóng bám (4) được lắng phủ trên lớp phủ tăng cường bám dính (3) nêu trên,
- vật phẩm này, khác biệt ở chỗ, lớp phủ chống đóng bám (4) nêu trên tạo thành sau khi lắng phủ chế phẩm Z và hóa rắn nó bằng cách cho tiếp xúc với hơi ẩm của không khí, trong đó chế phẩm Z này chứa:

- (i) ít nhất một hợp chất hữu cơ silic A' bao gồm ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol  $\equiv\text{SiOH}$ ,
- (ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang B', và
- (iii) lượng có tác dụng xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng M là phức chất kẽm có cấu trúc bao gồm phối tử thứ nhất là  $\beta$ -diketonat và phối tử thứ hai là amin.

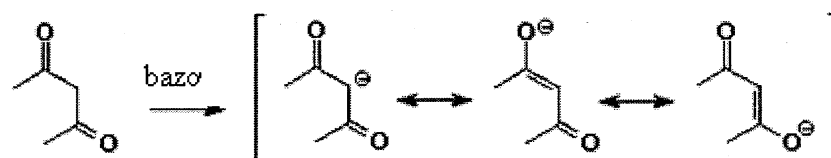
Để đạt được mục đích này, các tác giả sáng chế đã hoàn toàn ngạc nhiên và bất ngờ phát hiện ra rằng chất xúc tác đa trùng ngưng M theo sáng chế, là phức chất kẽm có cấu trúc bao gồm hai loại phối tử,  $\beta$ -diketonat và amin, khiến cho nó có thể tạo ra lớp phủ chống đóng bám hoặc các lớp phủ hữu ích làm lớp phủ liên kết hoặc lớp phủ ngoài trong các ứng dụng chống đóng bám. Tuy nhiên, mặc dù có cấu trúc tương tự, nhưng các phức chất kẽm  $\beta$ -diketonat không chứa nhóm amino là kém hiệu

quả hơn về mức độ tạo liên kết ngang và đặc tính cuối của lớp phủ chống đóng bám thu được sau khi hóa rắn nhờ tiếp xúc với hơi ẩm của không khí. Các lớp phủ thu được theo sáng chế có các đặc tính bám dính đáng chú ý trên các nền mang đã được xử lý như vậy trong khi đồng thời tạo ra bề mặt rất trơn nhẵn sau khi xử lý, với năng lượng bề mặt thấp, khiến cho các sinh vật rất khó bám vào.

Chất xúc tác theo sáng chế được sử dụng trong hệ silicon để được liên kết ngang với hàm lượng rất thấp, và tùy thuộc vào hàm lượng này, khiến cho có thể đáp ứng với thời gian làm việc để áp dụng trong khi đồng thời bảo đảm độ cứng mỹ mẫn của thể đàn hồi thu được. Chất xúc tác theo sáng chế có thể ở trạng thái rắn hoặc lỏng. Nó có thể được đưa vào một mình hoặc trong dung môi thích hợp. Khi nó trong dung môi, dầu silicon có thể được bổ sung, sau đó dung môi được làm bay hơi để chuyển chất xúc tác vào môi trường silicon. Hỗn hợp thu được có tác dụng như nền xúc tác.

Thuật ngữ " $\beta$ -diketonat" được dùng để chỉ anion enolat của hợp chất dicarbonyl. Trong bản mô tả này, tên danh pháp này được sử dụng để mô tả các phối tử  $\beta$ -diketonat trong các cấu trúc hoá học của các phức chất kẽm theo sáng chế dựa trên cơ sở  $\beta$ -diketon tương ứng, mà không phải là dạng anion của phối tử  $\beta$ -diketonat trước khi nó tạo phức với nguyên tử kẽm (tạo ra nhờ tác dụng của bazơ). Ví dụ, theo ký hiệu sau:

- «  $[Zn(acac)_2 (n\text{-propylamin})_2]$ , với phối tử  $acac = \text{pentandion-2,4}$  », cần hiểu rằng phối tử tạo phức với kẽm là anion pentandionat tương ứng:



$acac = \text{pentandion-2,4}$

$\beta$ -diketonat anion tương ứng

Cũng cần phải hiểu rằng thuật ngữ "phức chất" có định nghĩa bao gồm monome, oligome hoặc dạng tương tự bất kỳ của phức chất kẽm theo sáng chế nêu trên.

Tốt hơn, nếu chất xúc tác đa trùng ngưng **M** là phức chất kẽm có cấu trúc gồm ít nhất hai phối tử cacboxylat và ít nhất một phối tử amin, và tốt hơn nữa nếu, chất xúc tác đa trùng ngưng **M** là phức chất kẽm có cấu trúc gồm:

- ít nhất hai phối tử  $\beta$ -diketonat giống hoặc khác nhau, và
- một hoặc hai phối tử amin.

Cần hiểu rằng thuật ngữ "phức chất" bao gồm trong định nghĩa của nó monome, oligome hoặc dạng tương tự bất kỳ của phức chất kèm theo sáng chế nêu trên.

Các tác giả sáng chế hoàn toàn ngạc nhiên và bất ngờ phát hiện ra rằng có thể sử dụng các phức chất kèm kim loại chứa hai loại phối tử cụ thể, tức là các phối tử  $\beta$ -điketonat và amin, để đạt được tốc độ tạo liên kết ngang hiệu quả hơn nhiều so với tốc độ tạo liên kết ngang của các phức chất kèm bis( $\beta$ -điketonat), tuy nhiên chúng lại có cấu trúc tương tự.

Ngoài ra, các tác giả sáng chế đã khắc phục được nhược điểm kỹ thuật cho đến nay vẫn còn tồn tại, một số phức chất nhất định của các kim loại, ví dụ kẽm, có hoạt tính chỉ ở mức bình thường trong phản ứng đa ngưng tụ của organopolysiloxan. Định nghĩa về các phối tử có trong tài liệu: "Chimie Organométallique" của Didier Astruc, được EDP Sciences công bố năm 2000. Đặc biệt, xem Chapter 1, "Les complexes monométalliques", các trang 31 và tiếp theo.

Chất xúc tác theo sáng chế có thể ở trạng thái rắn hoặc lỏng. Có thể được đưa vào dưới dạng một mình hoặc trong dung môi thích hợp. Khi nó trong dung môi, dầu silicon hoặc bất kỳ dung môi tương thích khác như các phân cắt dầu mỏ có thể được bổ sung, và sau đó dung môi được làm bay hơi để chuyển chất xúc tác vào môi trường silicon. Sau đó, hỗn hợp thu được có thể dùng làm "nền xúc tác".

Theo phương án ưu tiên, chất xúc tác đa trùng ngưng **M** có thể thu được:

a) bằng cách cho mỗi 1 mol của ít nhất một phức chất kèm có công thức  $[\text{Zn}(\beta\text{-điketonat})_2]$  hoặc của hỗn hợp chứa hai phức chất kèm khác nhau có công thức  $[\text{Zn}(\beta\text{-điketonat})_2]$  phản ứng với  $X^1$  mol amin hoặc hỗn hợp chứa các amin với  $X^1 \leq 2,5$  mol đương lượng so với kẽm, tùy ý với sự có mặt của dung môi, để thu được sản phẩm phản ứng bao gồm:

- x mol phức chất kèm **A** là phức chất có công thức  $[(\text{Zn}(\beta\text{-điketonat})_2)_r(\text{amin})]_{z'}$ ,

- y mol phức chất kèm **B** là phức chất có công thức  $[(\text{Zn}(\beta\text{-điketonat})_2)_{r'}(\text{amin})_{z'}]_{z''}$ ,

- trong đó  $x \geq 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $r \geq 1$  và tốt hơn nếu  $r=1, 2, 3$  hoặc 4, và  $z'$  là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 1, và tốt hơn nếu  $z'=1, 2, 3$  hoặc 4,

- tùy ý  $X^3$  mol phức chất  $[\text{Zn}(\beta\text{-điketonat})_2]$ , và

- tùy ý  $X^4$  mol amin không phản ứng còn lại, và

b) sau khi loại bỏ amin còn lại và tùy ý dung môi, chất xúc tác đa trùng ngưng **M** được thu hồi dưới dạng ít nhất một phức chất kèm **A**, ít nhất một phức chất kèm **B** hoặc hỗn hợp chứa phức chất kèm **A** và phức chất kèm **B**, với tùy ý lượng còn lại của  $X^3$  mol phức chất  $[\text{Zn}(\beta\text{-điketonat})_2]$ , và

-  $X^1$ ,  $X^3$  và  $X^4$  là các số và tổng  $x+y+X^3=1$ .

Việc loại bỏ dung môi và amin còn lại sẽ được tiến hành thông qua phương pháp kỹ thuật đã biết bất kỳ (chưng cất, lọc, v.v.). Trong quy trình điều chế, cần lưu ý phải loại bỏ amin còn lại bất kỳ, sao cho để tránh được sự thoát amin bất kỳ ở bề mặt khi thể đàn hồi được tạo ra bằng cách hóa rắn chế phẩm khi tiếp xúc với hơi ẩm của không khí. Việc loại bỏ dung môi hoặc amin còn lại sẽ được tiến hành thông qua phương pháp kỹ thuật đã biết bất kỳ (chưng cất, lọc, v.v.). Đã biết rằng các cấu trúc  $[Zn(\beta\text{-diketonat})_2(\text{amin})]$  hoặc  $[Zn(\beta\text{-diketonat})_2(\text{amin})_2]$  cũng có thể tạo ra các dime, trime hoặc tetrame. Do đó, định nghĩa về chất xúc tác theo sáng chế cũng bao gồm các dạng dime, trime hoặc tetrame của chất xúc tác theo sáng chế nêu trên.

Tuỳ thuộc vào loại chất xúc tác đa trùng ngưng **M** mong muốn (monoamino hoặc phức chất diamino kẽm bis( $\beta$ -diketonat), hoặc hỗn hợp chứa các gốc này), số mol amin  $X^1$  sẽ được điều chỉnh theo trình tự sau:

- $X^1 \geq 2$  mol đương lượng so với kẽm, và  $\leq 2,5$  mol đương lượng so với kẽm, sao cho chủ yếu để thu được phức chất có công thức  $[(Zn(\beta\text{-diketonat})_2)_r(\text{amin})_2]_{z'}$ ,
- $1 \leq X^1 < 2$  mol đương lượng so với kẽm, để thu được hỗn hợp chứa các phức chất:  $[(Zn(\beta\text{-diketonat})_2)_r(\text{amin})]_{z'}$  và  $[(Zn(\beta\text{-diketonat})_2)_r(\text{amin})_2]_{z'}$ ,
- $X^1 < 1$  mol đương lượng so với kẽm, để thu được hỗn hợp chứa phức chất  $[Zn(\beta\text{-diketonat})_2(\text{amin})]$  và phức chất  $[Zn(\beta\text{-diketonat})_2]$  không phản ứng,

trong đó:  $r \geq 1$  và tốt hơn nếu  $r=1, 2, 3$  hoặc  $4$ , và  $z'$  là số nguyên lớn hơn hoặc bằng  $1$ , và tốt hơn nếu  $z'=1, 2, 3$  hoặc  $4$ , và tốt hơn nữa nếu  $z'=1$  hoặc  $2$ .

Tốt hơn nếu, số mol amin  $X^1$  được bổ sung trong khi tổng hợp chất xúc tác theo sáng chế sẽ là  $\leq 2,5$  mol đương lượng so với kẽm để tránh sự có mặt của lượng đáng kể amin tự do trong chế phẩm theo sáng chế. Đã biết rằng các amin hữu cơ có thể di chuyển tới bề mặt của thể đàn hồi silicon, do vậy dẫn đến việc làm bẩn, vì vậy làm giảm các đặc tính của thể đàn hồi, trong khi gây nhiễm cho môi trường ở gần thể đàn hồi.

Các phức chất loại  $[Zn(\beta\text{-diketonat})_2]$  phân lớn đang có mặt trên thị trường hoặc theo cách khác có thể được điều chế theo phương pháp đã được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent quốc tế số WO 2009/106 718.

Các phức chất loại kẽm bis( $\beta$ -diketonat) phân lớn đang có mặt trên thị trường hoặc theo cách khác có thể được điều chế một cách dễ dàng, ví dụ theo phương pháp đã được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent quốc tế số WO 2009/106 718.

Tốt hơn nếu, số mol amin  $X^1$  được bổ sung trong khi tổng hợp chất xúc tác theo sáng chế sẽ là  $\leq 2,5$  mol đương lượng so với kẽm để tránh sự có mặt của lượng đáng kể amin tự do trong môi trường và điều này sẽ không phải là điều mong muốn đối với độ ổn định của chế phẩm theo sáng chế.

### Mô tả chi tiết sáng chế

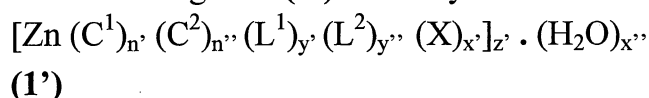
Theo phương án cụ thể, sáng chế đề cập đến vật phẩm bao gồm:

- a) nền mang (1),
  - b) ít nhất một lớp phủ lót (2) được lắng phủ trên nền mang (1) nêu trên chứa ít nhất một chất chống ăn mòn,
  - c) ít nhất một lớp phủ tăng cường bám dính (3) được lắng phủ trên lớp phủ lót (2) nêu trên, và
  - d) ít nhất một lớp phủ chống đóng bám (4) được lắng phủ trên lớp phủ tăng cường bám dính (3) nêu trên,
- vật phẩm này khác biệt ở chỗ lớp phủ chống đóng bám (4) nêu trên tạo thành sau khi lắng phủ chế phẩm Z và hóa rắn nó bằng cách cho tiếp xúc với hơi ẩm của không khí, trong đó chế phẩm Z này chứa:

- (i) ít nhất một hợp chất hữu cơ silic A' bao gồm ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol  $\equiv \text{SiOH}$ ,
- (ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang B', và
- (iii) lượng có tác dụng xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng M là phức chất kẽm có cấu trúc bao gồm phối tử thứ nhất là  $\beta$ -diketonat và phối tử thứ hai là amin.

Theo phương án ưu tiên, chế phẩm Z chứa:

- (i) ít nhất một hợp chất hữu cơ silic A' bao gồm ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol  $\equiv \text{SiOH}$ ,
- (ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang B', và
- (iii) lượng có tác dụng xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng M là phức chất có công thức (1') dưới đây:



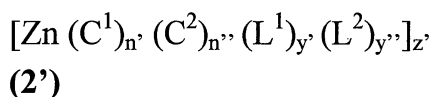
trong đó:

- $\text{C}^1$  và  $\text{C}^2$  là các phối tử giống nhau hoặc khác nhau được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất  $\beta$ -diketonat,
- $n'$  và  $n''$  là các số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là tổng  $n' + n'' = 2$ ,
- $\text{L}^1$  và  $\text{L}^2$  là các phối tử giống nhau hoặc khác nhau được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất amin,

- $y'$  và  $y''$  là số phối tử amin và là các số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là tổng  $y' + y'' = 1$  hoặc 2,
- $X$  là phối tử khác với  $C^1$ ,  $C^2$ ,  $L^1$  và  $L^2$  và tốt hơn nếu phối tử trung tính không phải là amin và tốt hơn nữa nếu  $X$  là phân tử  $H_2O$ ,
- $x' \geq 0$ , và tốt hơn nếu  $x' = 0, 1, 2, 3$  hoặc 4,
- $x'' \geq 0$ , và tốt hơn nếu  $x'' = 0, 1, 2, 3$  hoặc 4, và
- $z'$  là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 1, và tốt hơn nếu  $z' = 1$  hoặc 2.

Tốt hơn, nếu phối tử  $X$  là phối tử trung tính không phải là amin, và cấu trúc của nó là ít quan trọng. Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ sử dụng loại tiền chất bất kỳ để điều chế chất xúc tác **M** theo sáng chế sao cho phối tử trung tính này không gây ảnh hưởng đến khả năng phản ứng của chất xúc tác. Ví dụ về phối tử trung tính là phân tử nước.

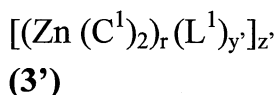
Tốt hơn nếu, chất xúc tác đa trùng ngưng **M** là phức chất có công thức (2') dưới đây:



trong đó:

- $C^1$  và  $C^2$  là các phối tử giống nhau hoặc khác nhau được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất  $\beta$ -diketonat,
- $n'$  và  $n''$  là số phối tử  $\beta$ -diketonat và là các số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là tổng  $n' + n'' = 2$ ,
- $L^1$  và  $L^2$  là các phối tử giống nhau hoặc khác nhau được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất amin,
- $y'$  và  $y''$  là số phối tử amin và là các số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là tổng  $y' + y'' = 1$  hoặc 2, và
- $z'$  là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 1, và tốt hơn nếu  $z' = 1$  hoặc 2 và tốt hơn nữa nếu  $z' = 1$ .

Theo phương án được ưu tiên khác, chất xúc tác đa trùng ngưng **M** là phức chất có công thức (3') dưới đây:



trong đó:

- $C^1$  là phối tử được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất  $\beta$ -diketonat,
- $L^1$  là phối tử được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất amin,
- $y'$  bằng 1 hoặc 2,
- $r \geq 1$  và tốt hơn nếu  $r = 1, 2, 3$  hoặc 4, và

-  $z'$  là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 1, và tốt hơn nếu  $z'=1, 2, 3$  hoặc 4, và tốt hơn nữa nếu  $z'=1$  hoặc 2.

Ví dụ về các amin hữu ích làm các phối tử  $L^1$  hoặc  $L^2$  là, ví dụ, các amidin sau: N'-xyclohexyl-N,N-đimetylformamidin, N'-metyl-N,N-đi-n-butylaxetamidin, N'-octadexyl-N,N-đimetylformamidin, N'-xyclohexyl-N,N-đimetylvaleramidin, 1-metyl-2-xyclohexyliminopyrrolidin, 3-butyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, N-(hexyliminometyl)morpholin, N-([ $\alpha$ ]-( $\delta$ exyliminoetyl)etyl)pyrrolidin, N'- $\delta$ exyl-N,N-đimetylformamidin, N'- $\delta$ odexyl-N,N-đimetylformamidin, N'-xyclohexyl-N,N-axetamidin.

Các amin khác hữu ích làm các phối tử là, ví dụ, các dẫn xuất dị vòng của imidazolin, imidazol, tetrahydropyrimidin, dihydropyrimidin, pyridin, pyrrolidin, piperidin hoặc pyrimidin loại. Cũng có thể sử dụng amidin hoặc guanidin không vòng.

Ví dụ về các phối tử imidazol là các hợp chất sau: N-(2-hydroxyetyl)imidazol, N-(3-aminopropyl)imidazol, 4-(hydroxymetyl)imidazol, 1-(tert-butoxycarbonyl)imidazol, 4-carboxyimidazol, 1-butylimidazol, 4-formylimidazol, 1-(etoxycarbonyl)imidazol, 2-metylimidazol, 1-trimetylsilylimidazol, 1-(p-toluensulfonyl)imidazol, 1,1'-carbonylbisimidazol và 1-(2-xyanoetyl)-2-etyl-4-metylimidazol.

Ví dụ về các phối tử imidazolin là các hợp chất sau: 1H-imidazol-1-etanol, 2-(8Z)-8-heptadexenyl-4,5-dihydro, 1H-imidazol-1-etanol, 1H-imidazol-1-etanol, 1H-imidazol, 4,5-dihydro, -2-(9Z)-9-octadexenyl, oleyl hydroxyetylimidazolin, 1H-imidazol-1-etanol, 4,5-dihydro-2-undexyl-, 1 H-imidazol-1-etanol, 2-heptadexyl-4,5-dihydro và 1H-imidazol-1-etanol, 2-nonyl-4,5-dihydro.

Tốt hơn nếu, phối tử amin loại  $L^1$  hoặc  $L^2$  được chọn từ nhóm bao gồm: monoamin bậc một là alkylamin chứa tổng số từ 1 đến 40 nguyên tử cacbon trong gốc alkyl, monoamin bậc hai là dialkylamin chứa tổng số từ 2 đến 40 nguyên tử cacbon trong gốc alkyl, monoamin bậc ba là trialkylamin chứa tổng số từ 3 đến 60 nguyên tử cacbon trong gốc alkyl, các gốc alkyl điamin chứa tổng số từ 1 đến 40 nguyên tử cacbon trong gốc alkyl và các amino silan, và tốt hơn nữa nếu các phối tử  $L^1$  và  $L^2$  được chọn từ nhóm bao gồm monoamin bậc hai là dialkylamin chứa tổng số từ 2 đến 20 nguyên tử cacbon và monoamin bậc một là alkylamin chứa tổng số từ 1 đến 40 nguyên tử cacbon trong gốc alkyl.

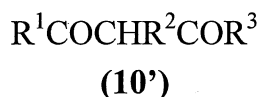
Các phối tử  $L^1$  hoặc  $L^2$  hữu ích theo sáng chế là các amin được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất amin sau: N,N-đimetyletylenđiamin, N,N'-đimetyletylenđiamin, N,N,N'-trimetyletylenđiamin, N,N'-diisopropyletylenđiamin,

n-butylamin, n-propylamin, n-heptylamin, n-octylamin, n-nonylamin, tert-butylamin, isopropylamin, 2-etylhexylamin, đexylamin, đodexylamin, trong đó hợp chất này có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, N-metyl-N-butylamin, N,N-đipropylamin, N,N-điisopropylamin, N-etyl-N-butylamin, N,N-đibutylamin, N,N-đimetyl-N-butylamin, đi(n-octyl)amin, N-n-propyletylendiamin, N,N,N',N'-tetrametyletylendiamin, 3-aminopropyltrimetoxysilan và 3-aminopropylmetylđietoxysilan.

Danh sách khác của các phối tử hữu ích theo sáng chế là danh sách bao gồm các amin sau:

- Các amin bậc một: N-propylamin, N-isopropylamin, N-butylamin, N-benzylamin, N-hexylamin, N-xyclohexylamin, N-n-octylamin, N-(2-etylhexyl)amin, N-(2-phenyletyl)amin, N-(3-metoxypopyl)amin, N-nonylamin, N-isononylamin, N-đexylamin, N-đodexylamin, etylendiamin và 1,3-điaminopropan.
- Các amin bậc hai: N,N-đipropylamin, N,N-điisopropylamin, N,N-đibutylamin, N,N-đihexylamin, N,N-đixyclohexylamin, N,N-bis(2-metoxyletyl)amin, N,N-đioctylamin, N,N-bis(2-etylhexyl)amin, N,N-điisononylamin, N,N-bis(triđexyl)amin, morpholin, piperidin, pyrrolidin, 2,2,6,6-tetrametylpiperidin, piperazin, N,N'-đimetyletylendiamin, N,N'-đietyletylendiamin và N,N'-điisopropyletylendiamin.

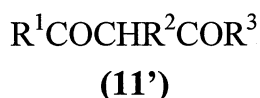
Ví dụ về các phối tử  $C^1$  và khi phối tử  $C^2$  có mặt là, ví dụ,  $\beta$ -điketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -đicarbonyl có công thức (10') dưới đây:



trong đó:

- $R^1$  và  $R^3$ , độc lập với nhau là gốc trên cơ sở hydrocacbon có 1-30 nguyên tử C, có 6-30 nguyên tử C gốc trên cơ sở hydrocacbon chứa vòng thơm hoặc gốc  $-OR^4$  với  $R^4$  là gốc trên cơ sở hydrocacbon có 1-30 nguyên tử C,
- $R^2$  là hydro hoặc gốc trên cơ sở hydrocacbon có 1-30 nguyên tử C, với
- $R^1$  và  $R^2$  có thể được liên kết thông qua một gốc, tốt hơn nếu thông qua gốc trên cơ sở hydrocacbon có 3-30 nguyên tử C để tạo ra vòng, và
- $R^2$  có thể được liên kết với  $R^1$  hoặc  $R^3$  thông qua một gốc, tốt hơn nếu thông qua gốc trên cơ sở hydrocacbon có 3-30 nguyên tử C để tạo ra vòng.

Theo phương án ưu tiên, các phối tử  $C^1$  và khi phối tử  $C^2$  có mặt là  $\beta$ -điketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -đicarbonyl có công thức (11') dưới đây:



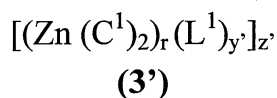
trong đó:

- $R^1$  và  $R^3$ , độc lập với nhau là gốc trên cơ sở hydrocacbon có 1-30 nguyên tử C, có 6-30 nguyên tử C gốc trên cơ sở hydrocacbon chứa vòng thơm hoặc gốc  $-OR^4$  với  $R^4$  là gốc trên cơ sở hydrocacbon có 1-30 nguyên tử C, và
- $R^2$  là hydro hoặc gốc trên cơ sở hydrocacbon có 1-30 nguyên tử C.

Theo phương án ưu tiên, các phối tử  $\beta$ -diketonat  $C^1$  và khi phối tử  $C^2$  có mặt là  $\beta$ -diketonat hoặc anion enolat của các hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl được chọn từ nhóm bao gồm các  $\beta$ -diketon sau: 2,4-hexandion; 2,4-heptandion; 3,5-heptandion; 3-ethyl-2,4-pentandion; 5-metyl-2,4-hexandion; 2,4-octandion; 3,5-octandion; 5,5-dimetyl-2,4-hexandion; 6-metyl-2,4-heptandion; 2,2-dimetyl-3,5-nonandion; 2,6-dimetyl-3,5-heptandion; 2-axetylxclohexanon (*Cy-acac*); 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion (*t-Bu-acac*); 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandion (*F-acac*); benzoylaxeton; dibenzoylmetan; 3-metyl-2,4-pentandion; 3-axetylpentan-2-on; 3-axetyl-2-hexanon; 3-axetyl-2-heptanon; 3-axetyl-5-metyl-2-hexanon; stearoylbzoylmetan; octanoylbzoylmetan; 4-*t*-butyl-4'-metoxydibenzoylmetan; 4,4'-dimetoxydibenzoylmetan và 4,4'-di-*tert*-butyl-dibenzoylmetan.

Theo phương án được ưu tiên khác, các phối tử  $\beta$ -diketonat  $C^1$  và khi phối tử  $C^2$  có mặt là các anion esterat  $\beta$ -keto được chọn từ nhóm bao gồm các anion thu được từ các hợp chất sau: metyl, etyl, *n*-propyl, isopropyl, *n*-butyl, *sec*-butyl, isobutyl, *tert*-butyl, isopentyl, *n*-hexyl, *n*-octyl, 1-metylheptyl, *n*-nonyl, *n*-dexyl và các este *n*-đodexyl của axit axetylaxetic.

Các chất xúc tác đa trùng ngưng **M** đặc biệt có lợi là các phức chất có công thức (3') dưới đây:



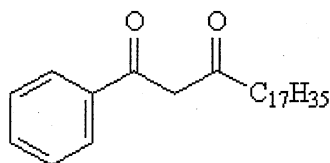
trong đó:

- $r \geq 1$  và tốt hơn nếu  $r = 1, 2, 3$  hoặc 4,
- $z'$  là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 1, và tốt hơn nếu  $z' = 1, 2, 3$  hoặc 4 và tốt hơn nữa nếu  $z' = 1$  hoặc 2,
- $L^1$  là phối tử được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất sau:
  - N,N-dimetyletylendi-amin, N,N'-dimetyletylendi-amin, N-(*n*-propyl)etylendi-amin, N,N,N'-trimetyletylendi-amin, N,N'-diisopropyletylendi-amin, N,N-dietyletylendi-amin, N,N'-dietyletylendi-amin, N,N,N',N'-tetrametyletylendi-amin, N-metylbutylamin, N-dibutylamin, *n*-propylamin, *n*-hexylamin, *n*-heptylamin, *n*-octylamin, *n*-nonylamin, *n*-dexylamin, *n*-

đodexylamin, tert-butylamin, isopropylamin, 2-ethylhexylamin, bis(2-ethylhexyl)amin, diisononylamin, N,N-dipropylamin, N,N-diethylamin, N,N-diheptylamin, N,N-di-octylamin, N,N-diisopropylamin, N-ethyl-N-butylamin, N,N-dimethyl-N-butylamin, 3-aminopropyltrimetoxysilan và 3-aminopropylmetyldietoxysilan, và

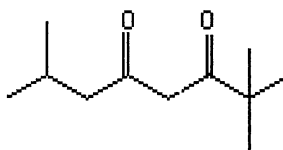
- C<sup>1</sup> được chọn từ nhóm bao gồm  $\beta$ -diketonat hoặc anion enolat của các hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl sau:

- 2,4-pentandion; 2,4-hexandion; 2,4-heptandion; 2,4-octandion; 2,4-nonandion; 2,4-decandion; 2,4-undecandion; 2,4-dodecandion; 3,5-heptandion; 3-etyl-2,4-pentandion; 5-metyl-2,4-hexandion; 2,4-octandion; 3,5-octandion; 5,5-dimetyl-2,4-hexandion; 6-metyl-2,4-heptandion; 2,2-dimetyl-3,5-nonandion; 2,6-dimetyl-3,5-heptandion; 2-axetylxcyclohexanon (Cy-acac); 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion (t-Bu-acac); 1,1,1,5,5,5-hexaflor-2,4-pentandion (F-acac); benzoylaxeton; dibenzoylmetan; 3-metyl-2,4-pentandion; 3-axetyl-2-pentan-2-on; 3-axetyl-2-hexanon; 3-axetyl-2-heptanon; 3-axetyl-5-metyl-2-hexanon; stearylbenzoylmetan; 4-t-butyl-4'-metoxydibenzoylmetan; 4,4'-dimetoxydibenzoylmetan, 4,4'-đi-tert-butylđibenzoylmetan; 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion, etyl axetoaxetat và isopropyl axetoaxetat,
- $\beta$ -diketon stearylbenzoylmetan hoặc 1-phenyl-3-eicosandion có công thức (7') dưới đây:



(7')

- $\beta$ -diketon 2,2,7-trimetyl-3,5-octandion có công thức (8') dưới đây:



(8')

- và các este của axit axetylaxetic có công thức (9') dưới đây:



(9')

- với R= metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, isopentyl, n-hexyl, n-octyl, metyl-1 heptyl, n-nonyl, n-đexyl và n-đodexyl,

Chất xúc tác đa trùng ngưng **M** đặc biệt có lợi theo sáng chế là phức chất được chọn từ nhóm bao gồm các phức chất sau:

- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, (\text{n-propyl})\text{etylendiamin})]$
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, (\text{n-propyl})\text{etylendiamin})_2]$
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, \text{N-đimetyletylendiamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, \text{N-đimetyletylendiamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, \text{N}'\text{-đimetyletylendiamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, \text{N}'\text{-đimetyletylendiamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, \text{N}, \text{N}'\text{-trimetyletylendiamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, \text{N}, \text{N}'\text{-trimetyletylendiamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, \text{N}'\text{-điisopropyletylendiamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, \text{N}'\text{-điisopropyletylendiamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, \text{N-đietyletylendiamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, \text{N-đietyletylendiamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N-metylbutylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N-metylbutylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N-đibutylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N-đibutylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-propylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-propylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-hexylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-hexylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-heptylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-heptylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-octylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-octylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-nonylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-nonylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-đexylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-đexylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-đodexylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{n-đodexylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, \text{N-đimetyl-N-butylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N}, \text{N-đimetyl-N-butylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N-etyl-N-butylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{R50})_2 (\text{N-etyl-N-butylamin})_2]$ ,

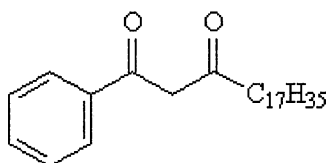
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N- diisopropylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N- diisopropylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N-(n-propyl)etylendiāmin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N-(n-propyl)etylendiāmin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N-dimetyletylendiāmin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N-dimetyletylendiāmin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N'-dimetyletylendiāmin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N'-dimetyletylendiāmin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimetyletylendiāmin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimetyletylendiāmin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropyletylendiāmin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropyletylendiāmin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N-dietyletylendiāmin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N-dietyletylendiāmin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N-metylbutylamin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N-metylbutylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N-dibutylamin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N-dibutylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-propylamin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-propylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-hexylamin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-hexylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-heptylamin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-heptylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-octylamin)],
- [(Zn(TMOD)<sub>2</sub> n-octylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-nonylamin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-nonylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-dexylamin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-dexylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-dodexylamin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (n-dodexylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N-dimetyl-N-butylamin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N-dimetyl-N-butylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N-etyl-N-butylamin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N-etyl-N-butylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N- diisopropylamin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N- diisopropylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamin)],
- [Zn(TMOD)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamin)<sub>2</sub>],

- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-(n-propyl)etylendiamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-(n-propyl)etylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dimetyletylendiamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dimetyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N'-dimetyletylendiamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N'-dimetyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimetyletylendiamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimetyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropyletylendiamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dietyletylendiamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dietyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-metylbutylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-metylbutylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-dibutylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-dibutylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-propylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-propylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-hexylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-hexylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-heptylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-heptylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-octylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-octylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-nonylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-nonylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-dekylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-dekylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-dodekylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-dodekylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dimetyl-N-butylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dimetyl-N-butylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-etyl-N-butylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-etyl-N-butylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-diisopropylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-diisopropylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamin)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,(n-propyl)etylendiamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,(n-propyl)etylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-dimetyletylendiamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-dimetyletylendiamin)<sub>2</sub>],

- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N'-dimethylethylenediamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N'-dimethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimethylethylenediamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropylethylenediamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-diethylethylenediamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-diethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N-methylbutylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N-methylbutylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N-dibutylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N-dibutylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-propylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-propylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-hexylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-hexylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-heptylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-heptylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-octylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-octylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-nonylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-nonylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-decylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-decylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-dodecylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-dodecylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-dimethyl-N-butylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-dimethyl-N-butylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N-ethyl-N-butylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N-ethyl-N-butylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-diisopropylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-diisopropylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamine)<sub>2</sub>]
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,(n-propyl)ethylenediamine)]
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,(n-propyl)ethylenediamine)<sub>2</sub>]
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N'-dimethylethylenediamine)],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N'-dimethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropylethylenediamine)],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimethylethylenediamine)],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimethylethylenediamine)<sub>2</sub>],

- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}, \text{N}'\text{-điisopropyletylendiamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}, \text{N}'\text{-điisopropyletylendiamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}, \text{N}\text{-đietylylendiamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}, \text{N}\text{-đietylylendiamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}\text{-metylbutylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}\text{-metylbutylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}\text{-đibutylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}\text{-đibutylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-propylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-propylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-hexylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-hexylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-heptylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-heptylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-octylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-octylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-nonylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-nonylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-dexylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-dexylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-đodexylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n}\text{-đodexylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}, \text{N}\text{-đimetyl-N-butylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}, \text{N}\text{-đimetyl-N-butylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}\text{-etyl-N-butylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}\text{-etyl-N-butylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}, \text{N}\text{-điisopropylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}, \text{N}\text{-điisopropylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}, \text{N}\text{-đipropylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N}, \text{N}\text{-đipropylamin})_2]$ , và

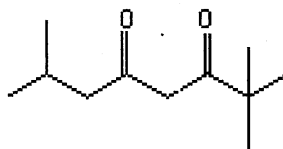
- với phối tử R50 là  $\beta$ -diketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl =  $\beta$ -diketon stearylbenzoylmetan có công thức (7') dưới đây:



(7')

- với phối tử acac là  $\beta$ -diketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl = 2,4-pentandion sau

- với phối tử UDD là  $\beta$ -diketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl = 2,4-undecandion sau
- với phối tử DPM là  $\beta$ -diketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl = 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion sau
- và với phối tử TMOD là  $\beta$ -diketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl = 2,2,7-trimetyl-3,5-octandion có công thức (8') dưới đây:



(8')

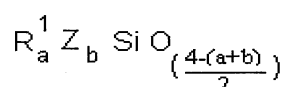
và hỗn hợp chứa chúng.

Lượng các chất xúc tác đa trùng ngưng **M** theo sáng chế là nằm trong khoảng từ 0,01% đến 10% khối lượng so với tổng khối lượng của chế phẩm **Z**, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,1% đến 5%, nếu chế phẩm này là chế phẩm một thành phần hoặc hai thành phần.

Theo phương án ưu tiên, chế phẩm theo sáng chế không chứa chất xúc tác trên cơ sở thiếc, ví dụ thiếc đicacboxylat. Điều này là có thể do hoạt tính xúc tác tốt của chất xúc tác đa trùng ngưng **M** theo sáng chế.

Tốt hơn nếu, hợp chất hữu cơ silic **A'** là polyorganosiloxan chứa:

(i) ít nhất hai đơn vị siloxyl có công thức (4') dưới đây:

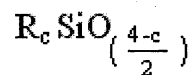


(4')

trong đó:

- $\text{R}^1$ , có thể là giống hoặc khác nhau, là các gốc trên cơ sở hydrocacbon hóa trị một có 1-30 nguyên tử C,
- **Z**, có thể là giống hoặc khác nhau, mỗi gốc này là nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ hoặc nhóm hydroxyl và tốt hơn nếu được chọn từ các nhóm bao gồm: hydroxyl, alkoxy, alkoxy-alkylen-oxy, amino, amido, axylamino, aminoxy, iminoxyl, ketiminoxyl, axyloxy, iminoxyl, ketiminoxyl và enoxy và tốt hơn nữa nếu **Z** là nhóm hydroxyl,
- *a* là 0, 1 hoặc 2, *b* là 1, 2 hoặc 3, tổng *a* + *b* là 1, 2 hoặc 3,

(ii) và tùy ý một hoặc nhiều đơn vị siloxyl có công thức (5') dưới đây:



(5')

trong đó:

- R, có thể là giống hoặc khác nhau, là các gốc trên cơ sở hydrocacbon hóa trị một có 1-30 nguyên tử C, tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen hoặc bằng các nhóm amino, ete, este, epoxy, mercapto hoặc xyano, và
- c bằng 0, 1, 2 hoặc 3.

Tốt hơn nếu, hợp chất hữu cơ silic A' theo sáng chế mang ít nhất hai nhóm được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm như hydroxyl, alkoxy, alkoxy-alkylen-oxy, amino, amido, axylamino, aminoxy, iminooxy, ketiminooxy, axyloxy và enoxy.

Khía cạnh quan trọng khác của chế phẩm để tạo liên ngang thông qua phản ứng ngưng tụ là thời gian làm việc (thời gian bảo quản), tức là thời gian mà chế phẩm có thể được sử dụng sau khi trộn mà không kèm theo hiện tượng hóa rắn. Thời gian này phải đủ dài để cho phép nó được sử dụng, nhưng lại đủ ngắn để thu được lớp phủ hóa rắn lâu nhất là vài phút hoặc vài giờ sau khi nó được lắng phủ trên nền mang cần được xử lý. Ngoài ra, các hợp phần dễ phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác phải làm cho hỗn hợp được bổ sung chất xúc tác có thời gian phủ không thay đổi theo thời gian bảo quản.

Do vậy, khi hợp chất hữu cơ silic A' là polyorganosiloxan mang ít nhất hai nhóm hydroxyl (của silanol loại  $\equiv SiOH$ ), ngạc nhiên và bất ngờ đã phát hiện ra rằng khi nó được sử dụng trong chế phẩm theo sáng chế chứa chất xúc tác là phức chất kẽm mang các phối tử cacboxylat và amin theo sáng chế, thì có thể tăng hoặc giảm "thời gian làm việc" (hoặc thời gian bảo quản) một cách đơn giản bằng cách thay đổi lượng mol của hợp chất hữu cơ silic A' trong khoảng cụ thể. Do vậy, bằng cách thay đổi khối lượng mol trung bình khối lượng ( $M_w$ ) của hợp chất hữu cơ silic A' trong khoảng từ các giá trị lớn hơn ít nhất hai lần khối lượng mol lượng tử  $M_e$ , thì có thể cải biến "thời gian làm việc" (hoặc thời gian bảo quản) mà không làm giảm các đặc tính cơ học (ví dụ độ cứng shore A) của thể đàn hồi thu được sau khi tạo liên kết ngang. Mặc dù không bị giới hạn bởi lý thuyết, nhưng sự tạo ra các điểm lượng tử bắt đầu từ độ dài nhất định của các mạch đại phân tử của mỗi loại polyorganosiloxan là có thể bắt đầu từ khối lượng mol lượng tử nhất định của polyme được xác định bằng ký hiệu " $M_e$ ". Do vậy, "lượng mol tới hạn" được ký hiệu là  $M_c$  được xác định là bằng khoảng hai lần khối lượng mol lượng tử  $M_e$ . Do vậy, trên lượng mol tới hạn  $M_c$ , có thể kiểm soát được "thời gian làm việc" (hoặc thời gian bảo quản) của chế phẩm silicon trước khi tạo liên kết ngang.

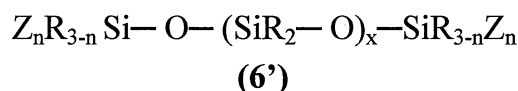
Theo hướng dẫn và tùy thuộc vào loại nhóm có mặt trong polyorganosiloxan mang ít nhất hai nhóm hydroxyl của silanol loại  $\equiv\text{SiOH}$ , khối lượng mol lượng tử  $M_e$  nằm trong khoảng từ 15 000 đến 30 000 g/mol.

Do vậy, phương án có lợi của việc sử dụng hợp chất hữu cơ silic A', là polyorganosiloxan mang ít nhất hai nhóm hydroxyl của silanol loại  $\equiv\text{SiOH}$  có khối lượng mol trung bình khối lượng  $M_w$  lớn hơn ít nhất hai lần khối lượng mol lượng tử  $M_e$ . Việc kiểm soát, bởi vì việc lựa chọn khối lượng mol trung bình khối lượng  $M_w$  của hợp chất hữu cơ silic A, sự có mặt hoặc không có mặt lượng tử của các mạch polyorganosiloxan mang ít nhất hai nhóm hydroxyl của silanol loại  $\equiv\text{SiOH}$  khiến cho có thể đồng thời kiểm soát:

- các đặc tính cơ học của thể đàn hồi thu được sau khi tạo liên kết ngang chế phẩm theo sáng chế và đặc biệt là độ cứng shore A, và
- "thời gian làm việc" trong khi chế phẩm có thể được điều khiển trước khi tạo liên kết ngang.

Việc kiểm soát lượng tử của các mạch polyorganosiloxan mang ít nhất hai nhóm hydroxyl của silanol loại  $\equiv\text{SiOH}$  sẽ được tiến hành bằng cách lựa chọn một cách cẩn thận khối lượng mol trung bình khối lượng  $M_w$  của polyme sao cho lượng mol của nó là bằng ít nhất hai lần khối lượng mol lượng tử, tức là nó sẽ lớn hơn lượng mol tới hạn  $M_c$  của polyme này.

Tốt hơn nữa, hợp chất hữu cơ silic A' là polyorganosiloxan có công thức tổng quát (6'):



trong đó:

- Z, có thể là giống hoặc khác nhau, mỗi gốc này là nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ hoặc nhóm hydroxyl và tốt hơn nữa được chọn từ các nhóm bao gồm: hydroxyl, alkoxy, alkoxy-alkylen-oxy, amino, amido, axylamino, aminoxy, iminooxy, ketiminooxy, axyloxy và enoxy,
- R, có thể là giống hoặc khác nhau, là các gốc trên cơ sở hydrocacbon hóa trị một có 1-30 nguyên tử C tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen hoặc bằng các nhóm amino, ete, este, epoxy, mercapto hoặc xyano,
- n là 1, 2 hoặc 3, tốt hơn nữa bằng 2 hoặc 3 và khi Z là nhóm hydroxyl, thì  $n = 1$ ,

- x nằm trong khoảng từ 200 đến 10000, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 200 đến 1000 và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 250 đến 600.

Trong các công thức (4'), (5') và (6'), tốt hơn nếu  $R^1$  và R là:

- các gốc alkyl chứa từ 1 tới 20 nguyên tử cacbon tùy ý được thế bằng: 1 hoặc nhiều nhóm aryl hoặc xycloalkyl, bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen hoặc bằng các nhóm amino, ete, este, epoxy, mercapto, xyano hoặc (poly)glycol. Các ví dụ có thể được kể đến bao gồm các gốc metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, pentyl, hexyl, 2-ethylhexyl, octyl, đexyl, 3,3,3-triflopropyl, 4,4,4-triflobutyl và 4,4,4,3,3-pentaflorbutyl,
- các gốc xycloalkyl và haloxyxycloalkyl chứa từ 5 tới 13 nguyên tử cacbon, như các gốc xyclopentyl, xyclohexyl, metylxyclohexyl, propylxyclohexyl, 2,3-đifloxyxyclobutyl và 3,4-điflo-5-metylxycloheptyl,
- các gốc aryl và haloaryl đơn nhân chứa từ 6 đến 13 nguyên tử cacbon, như các gốc phenyl, tolyl, xylyl, clophenyl, điclophenyl hoặc triclophenyl, hoặc
- các gốc alkenyl chứa từ 2 đến 8 nguyên tử cacbon, như các gốc vinyl, alyl hoặc 2-butenyl.

Độ nhớt động ở nhiệt độ 25°C của hợp chất hữu cơ silic A nói chung nằm trong khoảng từ 50 đến 5 000 000 mPa.giây và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 100 đến 1 000 000 mPa.giây. Đã chỉ ra rằng các giá trị độ nhớt trong bản mô tả này là các giá trị độ nhớt động được đo ở nhiệt độ 25°C bằng cách sử dụng máy đo độ nhớt Brookfield.

Trong trường hợp cụ thể, trong đó hợp chất hữu cơ silic A' là polyorganosiloxan có công thức tổng quát (6') với Z là hydroxyl, thì sẽ tốt hơn nếu n là 1. Trong trường hợp này, tốt hơn nếu sử dụng  $\alpha$ -omega dihydroxy polyorganosiloxan, nói chung là các dầu có độ nhớt thường nằm trong khoảng từ 100 mPa.giây ở nhiệt độ 25°C đến 1 000 000 mPa.giây ở nhiệt độ 25°C, tốt hơn nếu từ 800 mPa.giây đến 500 000 mPa.giây ở nhiệt độ 25°C. Khi muốn kiểm soát tuổi thọ của bể, thì việc lựa chọn hợp chất hữu cơ silic A' sẽ dựa vào khối lượng mol trung bình khối lượng  $M_w$  ( $M_w$  lớn hơn ít nhất hai lần khối lượng mol lượng tử  $M_e$ ). Đối với ứng dụng dự định và khi hợp chất này là polydimetylsiloxan ở cuối mạch có nhóm chức silanol ( $\equiv\text{SiOH}$ ), sẽ tốt hơn nếu độ nhớt của nó lớn hơn 750 mPa.giây và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1000 mPa.giây đến 20 000 mPa.giây.

Khi hợp chất hữu cơ silic A' là polyorganosiloxan, có lợi nếu sử dụng loại có ít nhất 60% các gốc R và R<sup>1</sup> (trong các công thức 4 và 5) hoặc gốc R (trong công thức 6) là các gốc metyl, các gốc còn lại thường là các gốc phenyl và/hoặc vinyl.

Theo sáng chế, Z mỗi là nhóm hydroxyl hoặc nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ, tốt hơn nếu được chọn từ các nhóm bao gồm: alkoxy, alkoxy-alkylen-oxy, amino, amido, axylamino, aminoxy, iminooxy, ketiminooxy, axyloxy và enoxy.

Khi hợp chất hữu cơ silic A' chứa các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z theo sáng chế và là polyorganosiloxan, nó thường được gọi là polyme đã được tạo nhóm chức và tương ứng với dạng ổn định khi không có mặt của độ ẩm có thể được sử dụng trong chế phẩm một thành phần và do vậy có thể được đóng gói trong lọ, hộp, hoặc thùng được bịt kín, mà sẽ được người sử dụng mở trong khi sử dụng để phết lên nền mang cần được xử lý. Khi nhóm hữu cơ silic A' chứa các nhóm Z thuộc loại hydroxyl, chúng có thể được tạo nhóm chức *tại chỗ* trong chế phẩm một thành phần, thông qua chất xúc tác tạo nhóm chức như lithi hydroxit, để có thể cất giữ chúng và đóng gói chúng trong các hộp được bịt kín.

Để làm ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z thuộc alkoxy, có thể kể đến các nhóm chứa từ 1 tới 8 nguyên tử cacbon, như các nhóm metoxy, etoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy, 2-metoxyetoxy, hexyloxy hoặc octyloxy.

Để làm ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z thuộc loại alkoxy-alkylen-oxy, có thể kể đến nhóm metoxy-etylen-oxy.

Để làm ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z thuộc loại amino, có thể kể đến các nhóm metylamino, dimethylamino, etylamino, diethylamino, n-butylamino, sec-butylamino hoặc xyclohexylamino.

Để làm ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z thuộc loại amido, có thể kể đến nhóm N-metylaxetamido.

Để làm ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z thuộc loại axylamino, có thể kể đến nhóm benzoylamino.

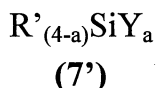
Để làm ví dụ về các nhóm aminoxy dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z, có thể kể đến các nhóm dimethylaminooxy, diethylaminooxy, dioctylaminooxy hoặc diphenylaminooxy.

Để làm ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z thuộc loại iminooxy và cụ thể thuộc loại ketiminooxy, có thể kể đến các nhóm thu được từ các hợp chất oxim

sau: axetophenon oxim, axeton oxim, benzophenon oxim, metyletylketoxim, diisopropylketoxim hoặc metylisobutylketoxim.

Để làm ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z thuộc loại enoxy, có thể kể đến nhóm 2-propenoxy.

Theo phương án ưu tiên, chất tạo liên kết ngang B' là hợp chất silic, mỗi phân tử của nó bao gồm ít nhất ba nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Y và chất tạo liên kết ngang B' này có công thức (7') dưới đây:

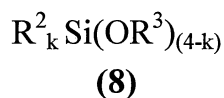


trong công thức này:

- R' là gốc trên cơ sở hydrocacbon hoá trị một chứa từ 1 tới 30 nguyên tử cacbon,
- Y là nhóm alkoxy, alkoxy-alkylen-oxy, amino, amido, axylamino, aminoxy, iminoxy, ketiminoxy, axyloxy hoặc enoxy và tốt hơn nếu Y là nhóm alkoxy, axyloxy, enoxy, ketiminoxy hoặc oxim,
- a = 3 hoặc 4.

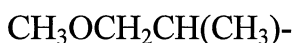
Ví dụ về các nhóm Y là giống như các nhóm đã được đề cập ở trên khi Z là nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ, tức là không phải là nhóm hydroxyl.

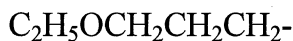
Để làm ví dụ về chất tạo liên kết ngang B', có thể kể đến alkoxysilan có công thức tổng quát (8) dưới đây, và các sản phẩm của quá trình thủy phân không hoàn toàn của silan này:



- trong đó:
- R<sup>2</sup>, có thể là giống hoặc khác nhau, là các gốc alkyl chứa từ 1 tới 8 nguyên tử cacbon, như các gốc metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, 2-ethylhexyl hoặc gốc C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> oxyalkyl,
- R<sup>3</sup> là nhóm trên cơ sở hydrocacbon béo bão hoà hoặc không bão hoà, mạch thẳng hoặc mạch nhánh, nhóm vòng cacbon có một vòng hoặc nhiều vòng bão hoà hoặc không bão hoà và/hoặc thơm,
- và k là 0, 1 hoặc 2.

Để làm ví dụ về gốc C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> alkoxyalkylen, có thể kể đến các gốc sau:





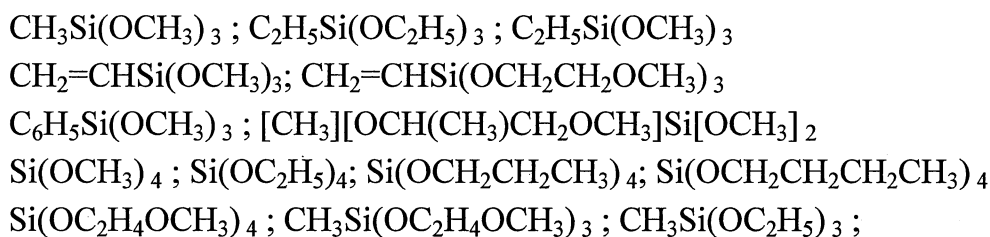
$\text{R}^3$  tốt hơn nếu là gốc trên cơ sở hydrocacbon có 1-10 nguyên tử C bao gồm các gốc sau:

- các gốc  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  alkyl như các gốc metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, 2-ethylhexyl, octyl hoặc dexyl;
- các gốc vinyl và alyl, và
- các gốc  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$  xycloalkyl như các gốc phenyl, tolyl và xylyl.

Các chất tạo liên kết ngang **B'** này là các sản phẩm có bán trên thị trường silicon; ngoài ra, việc sử dụng của chúng trong các chế phẩm hóa rắn ở nhiệt độ trong phòng là đã biết; đặc biệt là đã được mô tả trong các patent Pháp số FR-A-1 126 411, FR-A-1 179 969, FR-A-1 189 216, FR-A-1 198 749, FR-A-1 248 826, FR-A-1 314 649, FR-A-1 423 477, FR-A-1 432 799 và FR-A-2 067 636.

Trong số các chất tạo liên kết ngang **B'**, tốt hơn nếu kể đến alkyltrialkoxysilan, alkyl silicat và polyalkyl silicat, trong đó các gốc hữu cơ là các gốc alkyl chứa từ 1 tới 4 nguyên tử cacbon.

Để làm ví dụ về khác chất tạo liên kết ngang **B'** có thể được sử dụng, cụ thể hơn, có thể kể đến polyetyl silicat, poly(n-propyl silicat) và các hợp chất silan sau: propyltrimetoxysilan, metyltrimetoxysilan, etyltrimetoxysilan, vinyltriethoxysilan, vinyltrimetoxysilan, metyltriethoxysilan, propyltriethoxysilan, tetrametoxysilan, tetraethoxysilan, tetrapropoxysilan, tetrabutoxysilan 1,2-bis(trimetoxysilyl)etan, 1,2-bis(triethoxysilyl)etan, tetraisopropoxysilan, phenyltriethoxysilan, metyltris(metyletylketoximo)silan, 3-xyanopropyltrimetoxysilan, 3-xyanopropyltriethoxysilan, 3-(glycidylxy)propyltriethoxysilan, vinyltris(metyletylketoximo)silan, tetrakis(metyletylketoximo)silan, axylloxysilans như vinyltriaxetoxysilan, metyltriaxetoxysilan hoặc etyltriaxetoxysilan hoặc theo cách khác, chúng có các công thức sau:



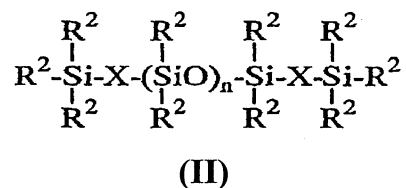
Nói chung, từ 0,1 tới 60 phần khối lượng chất tạo liên kết ngang **B'** được sử dụng trong 100 phần khối lượng của hợp chất hữu cơ silic **A'**. Tốt hơn nếu, từ 1 tới 15 phần khối lượng được sử dụng trong 100 phần khối lượng của hợp chất hữu cơ silic **A'**.

Theo phương án đặc biệt có lợi, chế phẩm Z chứa:

- (i) ít nhất một hợp chất hữu cơ silic **A'** bao gồm ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol  $\equiv\text{SiOH}$ ,
- (ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang **B'**,
- (iii) lượng có tác dụng xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng **M** là phức chất kẽm có cấu trúc gồm hai loại phối tử: cacboxylat và amin.
- (iv) ít nhất một hợp chất **L'**, là hợp chất thoát ra ở bề mặt của lớp phủ chống đóng bám khi mạng đàn hồi được tạo ra, do vậy cải thiện tác dụng “chống đóng bám”,
- (v) tùy ý ít nhất một lớp chất tăng cường bám dính **E'**,
- (vi) tùy ý ít nhất một chất độn vô cơ hoặc hữu cơ chứa silic và/hoặc không chứa silic **F'**,
- (vii) tùy ý ít nhất một chất tạo màu, chất màu hoặc chất nhuộm màu **H'**, và
- (viii) tùy ý ít nhất một dung môi **K'**.

Ví dụ về các hợp chất **L'** thoát ra ở bề mặt của lớp phủ chống đóng bám khi mạng đàn hồi được tạo ra, do vậy cải thiện tác dụng “chống đóng bám”, là, ví dụ, các hợp chất a), b), c), d), e), f) và g) dưới đây:

Các hợp chất a) là các dầu polyorganosiloxan có công thức chung (II) dưới đây:



trong đó:

- $\text{R}^2$  là gốc alkyl, aryl hoặc alkenyl, các gốc methyl và phenyl là được ưu tiên (ví dụ đặc biệt được ưu tiên là dầu methylphenylpolysiloxan như mô tả, ví dụ, trong đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US-A-4 025 693),
- X là nguyên tử oxy hoặc nhóm trên cơ sở hydrocacbon có hoá trị hai chứa từ 1 tới 8 nguyên tử cacbon, và
- n là số được xác định để thu được diorganopolysiloxan có độ nhớt nằm trong khoảng từ 10 đến  $1 \times 10^6 \text{ mm}^2/\text{giây}$  ở nhiệt độ  $25^\circ\text{C}$ .

Các dầu polyorganosiloxan này có thể tùy ý được ghép và bao gồm các nhóm acrylic, amit, amin, carbonyl, cacboxylic, cacboxylat, thiol, thioete, ure, amoni bậc bốn, floalkyl hoặc perfloalkyl. Các dầu polydimethylsiloxan ghép hoặc khối bao gồm ít nhất một khối polyete (với, ví dụ, các nhóm polyetylen glycol và/hoặc polypropylen glycol) cũng có thể được sử dụng.

Hợp chất b) là hợp chất trên cơ sở hydrocacbon dạng lỏng: ví dụ polyolefin như etylen/propylen copolyme và cụ thể polyisobuten có khối lượng phân tử thấp (đến 5000 g/mol và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 300 đến 500 g/mol).

Hợp chất c) là hợp chất hữu cơ lỏng được chọn từ polydien, polyester, polyisoxyanat, polyuretan, polyepoxit, floalkyl, floete, các dầu bôi trơn (xem, ví dụ, patent FR-A-2 375 305) và các chất dẻo hoá (ví dụ các este của axit béo có thể là tùy ý được thế bằng các nguyên tử khác loại hoặc các este của axit phosphoric hoặc các hợp chất halohydrocarbon). Polyetylen glycol, polypropylen glycol hoặc dầu thầu dầu cũng có thể được sử dụng và chúng cũng mang lại các đặc tính chống chảy trong khi áp dụng chế phẩm.

Các hợp chất d) là parafin lỏng và các loại sáp như vazolin (JP-A-83/013 673).

Hợp chất e) là polyme dẻo nhiệt như PVC.

Hợp chất f) là copolyme vinyl clorua/vinyl axetat (Kokai JP-A-79/026 826).

Các hợp chất g) là các chất hoạt động bề mặt cation, anion, không ion hoặc lưỡng tính (JP-A-85/258 271).

(1) một hoặc nhiều các nhóm dễ thủy phân được liên kết với nguyên tử silic, và

(2) một hoặc nhiều các nhóm hữu cơ được thế bằng các gốc chứa nguyên tử nitơ hoặc được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất (met)acrylat, epoxy và các gốc alkenyl, và tốt hơn nữa nếu từ nhóm được cấu thành bởi các hợp chất sau, dưới dạng một mình hoặc dưới dạng hỗn hợp:

vinyltrimetoxysilan (VTMO);

3-glycidoxypopyltrimetoxysilan (GLYMO);

metacryloxypropyltrimetoxysilan (MEMO);

$[H_2N(CH_2)_3]Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$ ,

$[H_2N(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$[H_2N(CH_2)_3]Si(OC_2H_5)_3$

$[H_2N(CH_2)_4]Si(OCH_3)_3$

$[H_2NCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2]SiCH_3(OCH_3)_2$

$[H_2NCH_2]Si(OCH_3)_3$

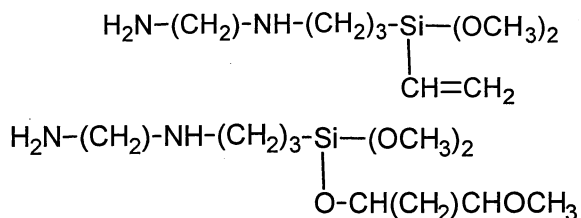
$[n-C_4H_9-HN-CH_2]Si(OCH_3)_3$

$[H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$[H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

$[CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

$[H(NHCH_2CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$



hoặc các oligome polyorganosiloxan chứa các nhóm hữu cơ như vậy với lượng lớn hơn 20%.

Để làm ví dụ về hợp chất hữu cơ chứa silic và/hoặc không chứa silic F', có thể kể đến các sản phẩm ở dạng các hạt rất mịn có đường kính hạt trung bình nhỏ hơn 0,1  $\mu\text{m}$ . Trong số các chất độn này là silic oxit khói và silic oxit kết tủa; có diện tích bề mặt riêng BET nói chung lớn hơn 40  $\text{m}^2/\text{g}$ . Các chất độn này cũng có thể dưới dạng sản phẩm thô hơn với đường kính hạt trung bình lớn hơn 0,1  $\mu\text{m}$ . Để làm ví dụ về các chất độn như vậy, có thể kể đến thạch anh nghiền, đất tảo silic, canxi cacbonat, đất sét nung, titan oxit loại rutin, các oxit của sắt, kẽm, crom, zircon hoặc magie, các dạng khác nhau của nhôm oxit (được hydrat hóa hoặc không được hydrat hóa), bo nitrua, lithopon, bari metaborat, bari sulfat và thủy tinh vi hạt; có diện tích bề mặt riêng nói chung nhỏ hơn 30  $\text{m}^2/\text{g}$ . Các chất độn này có thể được cải biến bề mặt bằng cách xử lý với các hợp chất hữu cơ silic khác nhau thường được sử dụng cho mục đích này. Do vậy, các hợp chất hữu cơ silic này có thể là organoclosilan, diorganocyclopolsiloxan, hexaorganodisiloxan, hexaorganodisilazan hoặc diorganocyclopolsilazan (các patent Pháp FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885 và FR-A-1 236 505, và patent Anh GB-A-1 024 234). Các chất độn đã được xử lý chứa, trong hầu hết các trường hợp, từ 3 đến 30% khối lượng các hợp chất hữu cơ silic của chúng. Các chất độn có thể chứa hỗn hợp gồm vài loại chất độn có cỡ hạt khác nhau; do vậy, ví dụ, chúng có thể chứa 30 đến 70% silic oxit dạng hạt mịn có diện tích bề mặt riêng BET lớn hơn 40  $\text{m}^2/\text{g}$  và từ 70 đến 30% silic oxit dạng hạt thô hơn có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn 30  $\text{m}^2/\text{g}$ . Mục đích của việc đưa các chất độn là để tạo ra các đặc tính cơ học và lưu biến tốt cho thể đàn hồi thu được từ việc hóa rắn chế phẩm theo sáng chế.

Có thể có lợi, nếu chế phẩm theo sáng chế cũng chứa ít nhất một nhựa silicon (J'). Các nhựa silicon là các polyme organopolysiloxan mạch phân nhánh đã biết và đang có bán trên thị trường. Trong mỗi phân tử, chúng có ít nhất hai đơn vị khác nhau được chọn từ các đơn vị có công thức  $\text{R}'''_3\text{SiO}_{1/2}$  (đơn vị M),  $\text{R}'''_2\text{SiO}_{2/2}$  (đơn vị D),  $\text{R}'''\text{SiO}_{3/2}$  (đơn vị T) và  $\text{SiO}_{4/2}$  (đơn vị Q) với ít nhất một trong số các đơn vị này là đơn vị T hoặc Q. Các gốc  $\text{R}'''$  là giống hoặc khác nhau và được chọn từ các gốc alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh hoặc các gốc vinyl, phenyl hoặc 3,3,3-triflopropyl. Tốt hơn nếu, các gốc alkyl có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon. Cụ thể hơn,

để làm ví dụ về các gốc alkyl R, có thể kể đến các gốc metyl, etyl, isopropyl, tert-butyl và n-hexyl. Tốt hơn, nếu nhựa này được hydroxyl hóa và, trong trường hợp này, có nhóm hydroxyl với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 500 meq./100 g. Ví dụ về nhựa có thể được kể đến bao gồm nhựa MQ, nhựa MDQ, nhựa TD và nhựa MDT.

Chế phẩm Z theo sáng chế cũng có thể chứa chất tạo màu, chất màu hoặc chất nhuộm màu H'. Theo hướng dẫn, ví dụ về chất màu H' là: sắt oxit đỏ, kẽm oxit, muối than, graphit, sắt oxit vàng, titan oxit trắng, crom oxit, coban oxit, chì oxit, molipden xanh biếc và đỏ và vàng, hoặc chất màu hữu cơ đã biết và được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực sơn dưới nước. Các chất bổ trợ và các chất phụ gia thông thường khác (chất xúc biến, chất chống chảy, v.v.) có thể được đưa vào chế phẩm theo sáng chế.

Ngoài thành phần chính, chế phẩm Z có thể chứa các polyme polyorganosiloxan mạch thẳng không phản ứng (G'), có thể được đưa vào với mục đích tác động đến các đặc tính vật lý của chế phẩm theo sáng chế và/hoặc các đặc tính cơ học của thể đàn hồi thu được từ việc hóa rắn các chế phẩm này.

Các polyme polyorganosiloxan mạch thẳng không phản ứng (G') này là đã biết; đặc biệt hơn chúng bao gồm: các polyme  $\alpha,\omega$ -bis(triorganosiloxy)điorganopolysiloxan với độ nhớt ít nhất là 10 mPa.giây ở nhiệt độ 25°C, được tạo ra chủ yếu từ các đơn vị diorganosiloxy và từ tối đa 1% đơn vị monoorganosiloxy và/hoặc siloxy, các gốc hữu cơ được liên kết với các nguyên tử silic được chọn từ các gốc metyl, vinyl và phenyl, ít nhất 60% trong số các gốc hữu cơ này là các gốc metyl và tối đa 10% là các gốc vinyl. Độ nhớt của các polyme này có thể đạt đến vài chục triệu mPa.giây ở nhiệt độ 25°C; do đó chúng bao gồm các dầu có vẻ bề ngoài từ lỏng đến nhớt và ở dạng gom từ mềm đến cứng. Chúng được điều chế theo kỹ thuật thông thường, cụ thể hơn theo kỹ thuật trong các patent Pháp FR-A-978 058, FR-A-1 025 150, FR-A-1 108 764 và FR-A-1 370 884. Tốt hơn, nếu sử dụng các dầu  $\alpha,\omega$ -bis(trimetylsiloxy)dimetylpolysiloxan có độ nhớt nằm trong khoảng từ 10 mPa.giây đến 1000 mPa.giây ở nhiệt độ 25°C. Các polyme này, có tác dụng làm các chất dẻo hoá, có thể được đưa vào với tỷ lệ tối đa là 70 phần khối lượng, tốt hơn nếu được đưa vào với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 20 phần khối lượng, trong 100 phần khối lượng hợp chất hữu cơ silic A'.

Ví dụ về các dung môi K' là: các dẫn xuất trên cơ sở hydrocacbon béo, vòng béo hoặc thơm như các dung môi cồn trắng, xyclohexan, toluen, octametyltrisiloxan, xylen và este như metoxypropyl axetat, n-butyl axetat và 2-etoxyetyl axetat, axeton, axetonitril, và cả hỗn hợp chứa chúng. Lượng dung môi được xác định khi dùng hoặc nền mang cần được xử lý để thu được sơn có độ nhớt có thể chấp nhận được.

Khác các chất bổ trợ và các chất phụ gia thông thường khác có thể được đưa vào chế phẩm theo sáng chế; chúng được chọn tùy thuộc vào các ứng dụng, trong đó các chế phẩm nêu trên được sử dụng.

Chế phẩm theo sáng chế có thể là:

- một thành phần hoặc RTV-1, tức là được đóng gói trong một hộp bao gói kín, và ổn định khi bảo quản khi không có mặt của độ ẩm, hoặc
- hai thành phần hoặc RTV-2, tức là được đóng gói trong hai hộp bao gói và các thành phần của chế phẩm được tách thành hai phần riêng rẽ, chúng hóa rắn khi được kết hợp sự có mặt của không khí ẩm.

Nền cho loại một thành phần đã được mô tả một cách chi tiết, ví dụ, trong các patent EP 141 685, EP 147 323, EP 102 268, EP 21 859, FR 2 121 289 và FR 2 121 631.

Nền cho loại hai thành phần được mô tả một cách chi tiết, ví dụ, trong các patent EP 118 325, EP 117 772, EP 10 478, EP 50 358, EP 184 966, US 3 801 572 và US 3 888 815.

Chế phẩm hai thành phần RTV-2, là tiền chất của chế phẩm **Z** theo sáng chế, có thể trong hai hộp bao gói kín riêng rẽ **P1** và **P2**, khác biệt ở chỗ:

- hộp bao gói **P1** chứa:
  - lượng có tác dụng xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng **M'** theo sáng chế và như được xác định trên đây, và
  - ít nhất một chất tạo liên kết ngang **B'** và tốt hơn nếu như được xác định trên đây, và
- hộp bao gói **P2** không chứa chất xúc tác đa trùng ngưng **M** nêu trên và chất tạo liên kết ngang **B'** nêu trên và chứa:
  - trong 100 phần khối lượng, ít nhất một hợp chất hữu cơ silic **A'**, tốt hơn nếu là  $\alpha,\omega$ -bis(dimethylhydroxysilyl)polydimethylsiloxan có độ nhớt động ở nhiệt độ 25°C nằm trong khoảng từ 500 mPa.giây đến 100 000 mPa.giây và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1000 mPa.giây đến 10000 mPa.giây, và
  - từ 0 tới 10 phần khối lượng nước.

Một trong số các ưu điểm của các chế phẩm RTV-2 mới theo sáng chế này so với các sản phẩm RTV-2 đa trùng ngưng thông thường sử dụng các chất xúc tác dialkyl thiếc dicarboxylat là việc không cần phải bổ sung nước vào phần **P2** do chất xúc tác theo sáng chế không cần phải được hoạt hoá, do vậy làm đơn giản hóa việc bảo chế.

Theo sáng chế, vật liệu bất kỳ được sử dụng trong môi trường nước và bị đóng bám có thể là nền mang (1). Các nền mang có thể là các vật liệu xây dựng tàu thủy, như thép, nhôm, gỗ, nhựa được gia cường bằng các sợi thủy tinh và vật liệu composit bất kỳ khác. Các vật liệu được sử dụng làm ống, như bê tông, chất dẻo, thép, sắt và các kim loại khác, cũng có thể được phủ. Các bể chứa nước, bao gồm bể bơi, đều bị đóng bám. Các vật liệu được sử dụng để sản xuất các bể là giống hoặc tương tự với các bể được sử dụng để sản xuất các ống.

Khi lớp phủ chống đóng bám (4) (hoặc lớp phủ ngoài) theo sáng chế được sử dụng, nó có thể được kết hợp với lớp phủ tăng cường bám dính (3) (hoặc lớp phủ liên kết) có các đặc tính đa dạng và khác nhau. Ví dụ, nó có thể làm bằng polyuretan, tùy ý bằng cao su tự nhiên hoặc tổng hợp được clo hóa, như clopren và neopren, hoặc cao su butyral/silicon (Kokai JP-A-78/137 231, JP-A-78/137 233 và JP-A-78/137 234). Theo phương án khác, ví dụ đã được mô tả trong patent US-5 449 553, lớp phủ liên kết được mô tả và được điều chế từ chế phẩm dễ hóa rắn trong không khí ẩm chứa chất xúc tác trên cơ sở thiếc đa trùng ngưng, chất tạo liên kết ngang như etyl silicat và copolyme thu được từ sản phẩm của phản ứng giữa organopolysiloxan có nhóm silylhydroxy ở cuối mạch với monome dễ polyme hóa như styren hoặc diolefin liên hợp, ví dụ 1,3-butadien. Theo ví dụ khác đã được mô tả trong patent EP-1 670 866, lớp phủ liên kết được tạo ra từ chế phẩm chứa:

- (i) từ 0 tới 60% khối lượng ướt chất màu và các chất độn; và
- (ii) phần còn lại là pha trên cơ sở chất kết dính chứa:
  - từ 1% đến 90% khối lượng ướt một hoặc nhiều polysiloxan các nhóm chức amin,
  - từ 1% đến 90% khối lượng ướt một hoặc nhiều polysiloxan mang các nhóm chức epoxy, và
  - từ 0 tới 20% khối lượng ướt lớp chất tăng cường bám dính được chọn từ nhóm bao gồm polysiloxan mang các nhóm chức hydroxyl, polysiloxan mang các nhóm chức hydroxyalkyl và polysiloxan mang các nhóm chức alkoxy có từ 1 đến 4 nguyên tử C.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình phủ lớp phủ chống đóng bám (4) lên nền mang (1) được dự định để sử dụng trong môi trường nước, bao gồm các bước sau:

- a) ít nhất một lớp phủ lót (2) chứa ít nhất một chất chống ăn mòn tùy ý được lắng phủ trên nền mang (1) nêu trên,
- b) lớp phủ tăng cường bám dính (3) được lắng phủ trên lớp phủ lót (2) nêu trên hoặc trên nền mang (1) nêu trên khi không có lớp phủ lót (2),
- c) lớp phủ tăng cường bám dính (3) nêu trên được hóa rắn,
- d) lớp phủ chống đóng bám (4) được lắng phủ trên lớp phủ tăng cường bám dính (3) nêu trên, và

e) lớp phủ chống đóng bám (4) nêu trên được hóa rắn nhờ tiếp xúc với hơi ẩm của không khí, và

- quy trình này khác biệt ở chỗ lớp phủ chống đóng bám (4) và tùy ý lớp phủ tăng cường bám dính (3) được tạo ra từ chế phẩm Z theo sáng chế và như được xác định trên đây.

Độ dày của các lớp phủ được phủ có thể thay đổi và các màng có độ dày với lượng nằm trong khoảng từ 12 đến 1000 micro (với điều kiện mức độ lắng phủ là đồng đều) sẽ cho các kết quả tốt. Độ dày thông thường của các lớp phủ khác nhau là khoảng 50µm đối với lớp phủ lót, 150µm đối với lớp phủ liên kết và 150µm đối với lớp phủ ngoài. Không cần phải nói, chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ biết cách để có được độ dày của các lớp phủ khác nhau theo kết quả mong muốn.

Sáng chế cũng mô tả việc sử dụng chế phẩm Z theo sáng chế và như được xác định trên đây để tạo ra, sau khi hóa rắn nhờ tiếp xúc với hơi ẩm của không khí, lớp phủ chống đóng bám (4) trên vật phẩm để bảo vệ nó không cho các sinh vật thủy sinh bám vào.

Do vậy, chế phẩm Z theo sáng chế có thể được sử dụng làm sơn "phủ ngừa đóng bám", mà sau khi hóa rắn bằng không khí ẩm hoặc bằng cách bổ sung nước, sẽ tạo cho bề mặt của nền mang được xử lý có đặc tính siêu nhẵn, với lực ma sát thấp và năng lượng bề mặt thấp. Các đặc tính vật lý này có tác dụng ngăn ngừa đóng bám do bám dính.

Các ưu điểm và các dấu hiệu khác sáng chế sẽ trở nên dễ thấy qua phần ví dụ thực hiện sáng chế sau, phần ví dụ này là nhằm mục đích minh họa mà không làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Ví dụ 1: Điều chế các phức chất  $[Zn(\beta\text{-diketonat})_2(\text{amin})_n]$

Các phức chất  $[Zn(\beta\text{-diketonat})_2]$  là đang có bán trên thị trường hoặc được điều chế theo các phương pháp đã được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent quốc tế số WO 2009/106 718.

Phương pháp chung để điều chế các phức chất  $[Zn(\beta\text{-diketonat})_2(\text{amin})_n]$ : Kẽm diketonat được pha loãng hoặc được hòa tan trong alkan, ete hoặc dung môi thơm, và amin được bổ sung vào dưới dạng tinh khiết hoặc dưới dạng được pha loãng, theo hệ số tỷ lệ, tùy thuộc vào phức chất mong muốn. Quá trình tạo phức là quá trình tỏa nhiệt nhẹ. Dung môi được làm bay hơi để thu được phức chất mong muốn.

Tùy thuộc vào  $\beta\text{-diketonat}$ , tính chất của amin và lượng amin được bổ sung, thu được các phức chất sau:

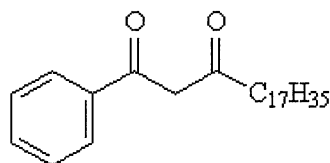
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,(n-propyl)etylendiamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,(n-propyl)etylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N-dimetyletylendiamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N-dimetyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N'-dimetyletylendiamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N'-dimetyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimetyletylendiamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimetyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropyletylendiamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N-dietyletylendiamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N-dietyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N-metylbutylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N-metylbutylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N-dibutylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N-dibutylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-propylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-propylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-hexylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-hexylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-heptylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-heptylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-octylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-octylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-nonylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-nonylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-decylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-decylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-dodecylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (n-dodecylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N-dimetyl-N-butylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N-dimetyl-N-butylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N-etyl-N-butylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N-etyl-N-butylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N- diisopropylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N- diisopropylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamin)],
- [Zn(R50)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TM0D)<sub>2</sub> (N-(n-propyl)etylendiamin)],
- [Zn(TM0D)<sub>2</sub> (N-(n-propyl)etylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(TM0D)<sub>2</sub> (N,N-dimetyletylendiamin)],
- [Zn(TM0D)<sub>2</sub> (N,N-dimetyletylendiamin)<sub>2</sub>],

- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N'-dimethylethylenediamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N'-dimethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimethylethylenediamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropylethylenediamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N-diethylethylenediamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N-diethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N-methylbutylamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N-methylbutylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N-dibutylamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N-dibutylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-propylamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-propylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-hexylamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-hexylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-heptylamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-heptylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-octylamine)],
- [(Zn(TMODO)<sub>2</sub> n-octylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-nonylamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-nonylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-decylamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-decylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-dodecylamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (n-dodecylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N-dimethyl-N-butylamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N-dimethyl-N-butylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N-ethyl-N-butylamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N-ethyl-N-butylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N-diisopropylamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N-diisopropylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamine)],
- [Zn(TMODO)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-(n-propyl)ethylenediamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-(n-propyl)ethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dimethylethylenediamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dimethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N'-dimethylethylenediamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N'-dimethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimethylethylenediamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimethylethylenediamine)<sub>2</sub>],

- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropylethylenediamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-diethylethylenediamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-diethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-methylbutylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-methylbutylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-dibutylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-dibutylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-propylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-propylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-hexylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-hexylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-heptylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-heptylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-octylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-octylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-nonylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-nonylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-decylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-decylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-dodecylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (n-dodecylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dimethyl-N-butylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dimethyl-N-butylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-ethyl-N-butylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N-ethyl-N-butylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-diisopropylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-diisopropylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamine)],
- [Zn(DPM)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,(n-propyl)ethylenediamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,(n-propyl)ethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-dimethylethylenediamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-dimethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N'-dimethylethylenediamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N'-dimethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimethylethylenediamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimethylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropylethylenediamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropylethylenediamine)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-diethylethylenediamine)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-diethylethylenediamine)<sub>2</sub>],

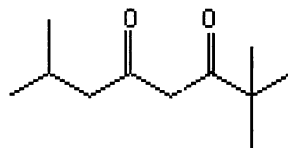
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N-methylbutylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N-methylbutylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N-dibutylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N-dibutylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-propylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-propylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-hexylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-hexylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-heptylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-heptylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-octylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-octylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-nonylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-nonylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-decylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-decylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-dodecylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (n-dodecylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-dimetyl-N-butylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-dimetyl-N-butylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N-etyl-N-butylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N-etyl-N-butylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-diisopropylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-diisopropylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamin)],
- [Zn(acac)<sub>2</sub> (N,N-dipropylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,(n-propyl)etylendiamin)]
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,(n-propyl)etylendiamin)<sub>2</sub>]
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N-dimetyletylendiamin)],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N-dimetyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N'-dimetyletylendiamin)],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N'-dimetyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimetyletylendiamin)],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N,N'-trimetyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropyletylendiamin)],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N'-diisopropyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N-dietyletylendiamin)],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N,N-dietyletylendiamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N-methylbutylamin)],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N-methylbutylamin)<sub>2</sub>],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N-dibutylamin)],
- [Zn(UDD)<sub>2</sub> (N-dibutylamin)<sub>2</sub>],

- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-propylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-propylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-hexylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-hexylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-heptylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-heptylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-octylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-octylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-nonylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-nonylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-dexylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-dexylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-đodexylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{n-đodexylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N,N-đimetyl-N-butylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N,N-đimetyl-N-butylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N-etyl-N-butylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N-etyl-N-butylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N,N- điiisopropylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N,N- điiisopropylamin})_2]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N,N-đipropylamin})]$ ,
- $[\text{Zn}(\text{UDD})_2 (\text{N,N-đipropylamin})_2]$ , và
- với phối tử R50 là  $\beta$ -điketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl =  $\beta$ -diketon stearylbenzoylmetan có công thức (7') dưới đây:



(7')

- với phối tử acac là  $\beta$ -điketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl = 2,4-pentandion sau
- với phối tử UDD là  $\beta$ -điketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl = 2,4-undecandion sau
- với phối tử DPM là  $\beta$ -điketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl = 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion sau
- và với phối tử TMOD là  $\beta$ -điketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl = 2,2,7-trimetyl-3,5-octandion có công thức (8') dưới đây:



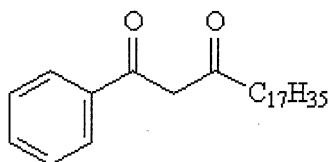
(8')

Ví dụ với kẽm axetylaxetonat hydrat: Bổ sung 1,01 đương lượng đibutylamin (35,35mM, 4,57g ở 99%) vào huyền phù chứa 9,89 g  $[Zn(acac)_2] \cdot H_2O$  chứa 23,14% khối lượng Zn (35 mM) trong 30 ml diisopropyl ete. Môi trường đồng nhất này được khuấy trong thời gian 1 giờ và sau đó được làm bay hơi để thu được 13,7g phức chất  $[Zn(acac)_2(\text{đibutylamin})]$  dưới dạng chất lỏng hơi nhớt.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) : 5,27 (2H, s), 2,61 (4H, t), 1,93 (12H, s), 1,47 (4H, vạch năm), 1,26 (4H, vạch sáu), 0,87 (6H, t).

Ví dụ với benzoylstearylmetan (R50):

- $\beta$ -diketon stearylbenzoylmetan có công thức (7') dưới đây:



Bổ sung 54g dung dịch chứa natri metoxit ở nồng độ 25% trong metanol ở nhiệt độ  $20^\circ C$  vào huyền phù chứa 98,1g benzoylstearylmetan (R50) trong 260g toluen để thu được môi trường đồng nhất màu vàng nhạt. Sau 30 phút, 34,8 g dung dịch chứa kẽm clorua ở nồng độ 50% trong metanol được bổ sung vào và, sau 1 giờ, 16,5 g đibutylamin được bổ sung vào huyền phù này. Sau 30 phút, natri clorua được lọc và dung dịch này được làm bay hơi ở nhiệt độ  $60^\circ C$  và áp suất 2mba để thu được 120,7g phức chất mong muốn (hiệu suất 100%) dưới dạng chất lỏng màu vàng nhạt, chất này kết tinh theo thời gian (điểm sôi khoảng  $40^\circ C$ ). Tùy thuộc vào việc bổ sung thêm một hoặc hai đương lượng amin, các phức chất sau được điều chế:

- $[Zn(R50)_2 (N\text{-đibutylamin})]$ ,
- $[Zn(R50)_2 (N\text{-đibutylamin})_2]$ ,

Tất cả các cấu trúc đều được xác nhận bằng phân tích  $^1H$  NMR.

Ví dụ 2. Áp dụng hệ một thành phần RTV-1

Trong **RTV-1**, huyền phù đặc được sử dụng được điều chế như sau: 16 g dung dịch chứa lithi hydroxit ở nồng độ 2% khối lượng trong metanol, sau đó, sau 5 phút, 400g AE55 silic oxit khối được bổ sung, cùng với khuấy, vào hỗn hợp chứa 3464g dầu đã được dihydroxyl hóa ở vị trí  $\alpha, \omega$  có độ nhớt bằng 20000cp và 120g

vinyltrimetoxysilan. Hỗn hợp này được loại khí trong chân không, sau đó được lưu giữ trong môi trường khô.

Đối với mỗi thử nghiệm, chất xúc tác thử nghiệm được trộn với 50g huyền phù đặc này, và sau đó hiệu lực xúc tác được đánh giá theo 3 cách (xem bảng các kết quả dưới đây):

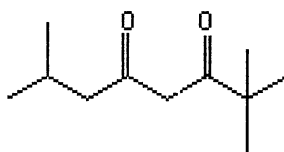
- thời gian tạo lớp phủ (SOT), là thời gian khi kết thúc việc tạo liên kết ngang bề mặt được quan sát, trên màng dày 2 mm;
- vẫn còn cảm giác dính ở thời điểm 48 giờ;
- độ cứng (độ cứng Shore A) của gờ dày 6 mm trong các điều kiện có kiểm soát (23°C và độ ẩm tương đối 50%) và trong thời gian tăng dần (2, 3, 4, 7 và 14 ngày). Độ ổn định ở nhiệt độ cũng được đánh giá bằng các số đo độ cứng được tiến hành trên gờ sau 7 ngày ở nhiệt độ trong phòng, tiếp đó là 7 ngày ở nhiệt độ 100°C.

Lưu ý: Độ cứng Shore được đo trên gờ dày 6mm. Trong các bảng kết quả thu được, ký hiệu “>” tương ứng với các giá trị độ cứng đo được ở phần trên của gờ và ký hiệu “<” tương ứng với các giá trị độ cứng đo được ở phần dưới của gờ, được tiếp xúc ít hơn với không khí xung quanh so với phần trên.

- các amin được thử nghiệm:

- N,N'-dimethyletylendi-amin = DMED
- N-(n-propyl)etylendi-amin = PrED

- phối tử TMOD =  $\beta$ -diketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl = 2,2,7-trimetyl-3,5-octandion có công thức (8') dưới đây:



(8')

Bảng 1

| Thử nghiệm | Chất xúc tác được thử nghiệm    | Lượng chất xúc tác cho mỗi 50g huyền phù đặc | Thời gian tạo lớp phủ (phút) | Cảm giác dính sau 48 giờ | Độ cứng Shore A ở độ dày trên 6 mm |               |
|------------|---------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------|
|            |                                 |                                              |                              |                          | 2 ngày<br>> <                      | 4 ngày<br>> < |
| 1          | [Zn(TMÖD) <sub>2</sub> ]        | 2,1 mM                                       | 90                           | <b>có</b>                | 7 9                                | 18 20         |
| 2          | [Zn(TMÖD) <sub>2</sub> (DME D)] | 2,1 mM                                       | 25                           | <b>không</b>             | 23 16                              | 29 25         |
| 3          | [Zn(TMÖD) <sub>2</sub> (PrED)]  | 2,1 mM                                       | 45                           | <b>không</b>             | 19 15                              | 28 22         |

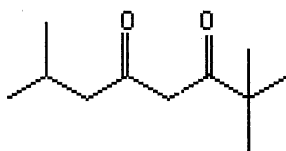
Chất xúc tác theo sáng chế đã thể hiện độ cứng tốt hơn và không còn có các vấn đề về “cảm giác dính” vốn của chất xúc tác không chứa amin tương ứng.

**Ví dụ 3: Chế phẩm hai thành phần RTV-2 - chất tạo liên kết ngang polyetyl silicat:**

- (a1): dầu polydimethylsiloxan được hydroxyl hóa có độ nhớt bằng 14 000 mPa.giây ở nhiệt độ 25°C và được khóa mạch bằng đơn vị siloxyl M<sup>OH</sup> có công thức: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)SiO<sub>1/2</sub>,
- (b1): silic oxit khối có diện tích bề mặt riêng BET bằng 200 m<sup>2</sup>/g, được xử lý bằng hexametyldisilazan (HMDZ), được phân tán trong hỗn hợp chứa dầu polydimethylsiloxan được hydroxyl hóa (a1) và dầu polydimethylsiloxan được khóa mạch bằng đơn vị siloxyl M có công thức: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>;
- (b2): thạch anh nghiền với đường kính hạt trung bình 10 µm;
- (d1): chất xúc tác được thử nghiệm;
- (e): polyetyl silicat.

Hoạt tính của chất xúc tác theo sáng chế [Zn(TMÖD)<sub>2</sub> (N,N-đimetyletylenđiamin)] được đánh giá đối với phức chất kẽm tương ứng nhưng không chứa amin [Zn(TMÖD)<sub>2</sub>].

- TMÖD là β-điketonat hoặc anion enolat của hợp chất β-đicarbonyl = 2,2,7-trimetyl-3,5-octandion có công thức (8') dưới đây:



Huyền phù đặc được tạo ra từ các thành phần sau:

- 20,4g dầu được dihydroxyl hóa ở vị trí  $\alpha,\omega$ - (a1),
- 61,3g chất độn (b1), và
- 18,3g chất độn (b2),

được bổ sung 1,5g polyetyl silicat (chất tạo liên kết ngang) cho mỗi 100 g huyền phù đặc và x gam (y mmol) chất xúc tác cần thử nghiệm (d1).

Đối với các chất xúc tác kẽm (chất xúc tác theo sáng chế hoặc chất xúc tác so sánh), các lượng được thử nghiệm được bổ sung vào 1,5ml dung môi metyl tert-butyl ete (MTBE).

Bảng 2: Thành phần của các chế phẩm RTV-2 được thử nghiệm (chất tạo liên kết ngang polyetyl silicat)

| Các thành phần | Các ví dụ theo sáng chế (gam)       |
|----------------|-------------------------------------|
| (a1)           | 20,4                                |
| (b1)           | 61,3                                |
| (b2)           | 18,3                                |
| (e)            | 1,5g cho mỗi 100 g                  |
| (d1)           | 2,66mmol cho mỗi 100g huyền phù đặc |

Trong **RTV-2**, các thử nghiệm được tiến hành trực tiếp trên hỗn hợp có các thành phần (a1), (b1), (b2) và (e), hỗn hợp này được bổ sung và được trộn chất xúc tác cần được thử nghiệm (d1). Thời gian làm việc hoặc thời gian bảo quản được đo lần thứ nhất (sau thời gian đó, độ nhớt của hỗn hợp không cho phép sử dụng nó, tức là thời gian cần thiết để tạo ra gel), và sau đó từ hỗn hợp khác, một miếng dày 6mm được đúc và, sau khi hóa rắn, độ cứng Shore A (trong toàn bản mô tả) của miếng dày 6mm sau khi tháo khuôn đúc được đo trong các điều kiện có kiểm soát (23°C và độ ẩm tương đối 50%) và trong thời gian tăng dần. Trong các bảng kết quả thu được, ký hiệu “>” tương ứng với các giá trị độ cứng đo được ở phần trên của miếng và ký hiệu “<” tương ứng với các giá trị độ cứng đo được ở phần dưới của miếng, được tiếp xúc ít hơn với không khí xung quanh so với phần trên. Việc đo độ cứng Shore A, lưu ý SAH = giá trị, đo được tiến hành theo hướng dẫn theo tiêu chuẩn ASTM-D 2240. Thời gian làm việc hoặc thời gian bảo quản là thời gian mà quá thời gian này thì độ nhớt của hỗn hợp không cho phép sử dụng nó.

Bảng 3: Các thử nghiệm RTV-2 - polyetyl silicat chất tạo liên kết ngang

| Các thử nghiệm | Các chất xúc tác được thử nghiệm (d1)             | Thời gian làm việc (min) | Độ cứng Shore A trên độ dày 6 mm |    |        |    |
|----------------|---------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|----|--------|----|
|                |                                                   |                          | 1 ngày                           |    | 3 ngày |    |
|                |                                                   |                          | >                                | <  | >      | <  |
| 4              | [Zn(TMÖD) <sub>2</sub> ]                          | 18                       | 16*                              | 17 | 20*    | 22 |
| 5              | [Zn(TMÖD) <sub>2</sub> (N,N-đimetyletylenđiamin)] | 42                       | 19                               | 18 | 24     | 23 |

- Đối với thử nghiệm 1, ký hiệu "\*" cho biết vẫn còn dính thậm chí sau 3 ngày.

Ví dụ 3: Điều chế lớp phủ ngoài chống đóng bám theo sáng chế

Chế phẩm 1: Tất cả các lượng được biểu hiện theo phần khối lượng.

- 80 phần dầu polyđimetylsiloxan được dihydroxyl hóa ở vị trí  $\alpha, \omega$  có độ nhớt bằng 3500 cp
- 10 phần etyl silicat
- 5 phần dầu metylphenylpolysiloxan là sản phẩm của công ty Bluestar Silicones dưới tên thương mại là Rhodorsil Oil 510V100<sup>®</sup>
- 2 phần dầu metylphenylpolysiloxan là sản phẩm của công ty Bluestar Silicones dưới tên thương mại là Rhodorsil Oil 550<sup>®</sup>
- 3 phần Aerosil 200<sup>®</sup> silica là sản phẩm của công ty Degussa
- 1 phần dầu thầu dầu
- x phần các chất xúc tác cần được thử nghiệm
- 0,7 phần chất tạo màu Bayferrox 130F<sup>®</sup> là sản phẩm của công ty Bayer
- 0,1 phần chất phân tán Disperbyk 140<sup>®</sup> là sản phẩm của công ty Byk
- 20 phần xylen

Tấm thép kim loại được đánh bóng bằng cát và được khử dầu mỡ được phủ bằng lớp phủ lót epoxy (được chuẩn bị từ SigmaShield 610<sup>®</sup> là sản phẩm của công ty Sigmakalon) có độ dày khoảng 50 $\mu$ m. Sau 72 giờ làm khô ở nhiệt độ trong phòng, lớp phủ liên kết tăng cường bám dính (được chuẩn bị từ SigmaGlide 790<sup>®</sup> là sản phẩm của công ty Sigmakalon) có độ dày khoảng 150 micro được áp dụng. Sau 48 giờ làm khô ở nhiệt độ trong phòng, lớp phủ ngoài dày khoảng 150 $\mu$ m được điều chế theo chế phẩm 1 nên trên được phủ lên.

Sau khi làm khô trong thời gian 48 giờ ở nhiệt độ trong phòng, tấm này được ngâm trong môi trường biển (trong nước biển) và được thử nghiệm sau 12 và 23 tuần ngâm.

Sau khi rửa nhiều lần bằng nước, điểm đánh giá chống đóng bám là 100, điều này chứng tỏ rằng hoàn toàn không có sinh vật nào trên tấm đã được phủ này.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật phẩm có đặc tính chống đóng bám để sử dụng trong môi trường nước, đặc biệt là trong môi trường nước biển, vật phẩm này bao gồm:

- a) nền mang (1),
  - b) ít nhất một lớp phủ tăng cường bám dính (3) được lắng phủ trên nền mang (1) nêu trên, và
  - c) ít nhất một lớp phủ chống đóng bám (4) được lắng phủ trên lớp phủ tăng cường bám dính (3) nêu trên,
- vật phẩm này, khác biệt ở chỗ, lớp phủ chống đóng bám (4) nêu trên tạo thành sau khi lắng phủ chế phẩm Z và hóa rắn nó bằng cách cho tiếp xúc với hơi ẩm của không khí, trong đó chế phẩm Z này chứa:

- (i) ít nhất một hợp chất hữu cơ silic A' bao gồm ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol  $\equiv\text{SiOH}$ ,
- (ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang B', và
- (iii) lượng có tác dụng xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng M là phức chất kẽm có cấu trúc bao gồm phối tử thứ nhất là  $\beta$ -diketonat và phối tử thứ hai là amin.

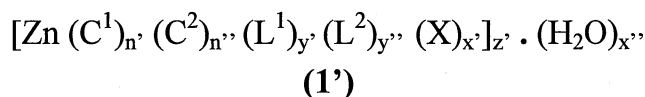
2. Vật phẩm theo điểm 1, trong đó vật phẩm này bao gồm:

- a) nền mang (1),
  - b) ít nhất một lớp phủ lót (2) chứa ít nhất một chất chống ăn mòn được lắng phủ trên nền mang (1) nêu trên,
  - c) ít nhất một lớp phủ tăng cường bám dính (3) được lắng phủ trên lớp phủ lót (2) nêu trên, và
  - d) ít nhất một lớp phủ chống đóng bám (4) được lắng phủ trên lớp phủ tăng cường bám dính (3) nêu trên,
- vật phẩm này khác biệt ở chỗ, lớp phủ chống đóng bám (4) nêu trên tạo thành sau khi lắng phủ chế phẩm Z và hóa rắn nó nhờ tiếp xúc với hơi ẩm của không khí, trong đó chế phẩm Z này chứa:

- (i) ít nhất một hợp chất hữu cơ silic A' bao gồm ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol  $\equiv\text{SiOH}$ ,
- (ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang B', và
- (iii) lượng có tác dụng xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng M là phức chất kẽm có cấu trúc bao gồm phối tử thứ nhất là  $\beta$ -diketonat và phối tử thứ hai là amin.

3. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, chế phẩm **Z** chứa:

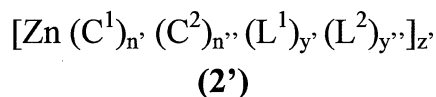
- (i) ít nhất một hợp chất hữu cơ silic **A'** bao gồm ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol  $\equiv\text{SiOH}$ ,
- (ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang **B'**, và
- (iii) lượng có tác dụng xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng **M** là phức chất có công thức (1') dưới đây:



trong đó:

- $\text{C}^1$  và  $\text{C}^2$  là các phối tử giống nhau hoặc khác nhau được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất  $\beta$ -diketonat,
- $n'$  và  $n''$  là các số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là tổng  $n' + n'' = 2$ ,
- $\text{L}^1$  và  $\text{L}^2$  là các phối tử giống nhau hoặc khác nhau được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất amin,
- $y'$  và  $y''$  là số phối tử amin và là các số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là tổng  $y' + y'' = 1$  hoặc 2,
- $\text{X}$  là phối tử khác với  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^2$ ,  $\text{L}^1$  và  $\text{L}^2$  và tốt hơn nếu là phối tử trung tính không phải là amin và tốt hơn nữa nếu  $\text{X}$  là phân tử  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- $x' \geq 0$ , và tốt hơn nếu  $x' = 0, 1, 2, 3$  hoặc 4,
- $x'' \geq 0$ , và tốt hơn nếu  $x'' = 0, 1, 2, 3$  hoặc 4, và
- $z'$  là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 1, và tốt hơn nếu  $z' = 1$  hoặc 2.

4. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, chất xúc tác đa trùng ngưng **M** là phức chất có công thức (2') dưới đây:

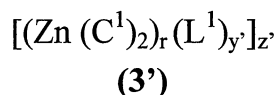


trong đó:

- $\text{C}^1$  và  $\text{C}^2$  là các phối tử giống nhau hoặc khác nhau được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất  $\beta$ -diketonat,
- $n'$  và  $n''$  là số phối tử  $\beta$ -diketonat và là các số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là tổng  $n' + n'' = 2$ ,
- $\text{L}^1$  và  $\text{L}^2$  là các phối tử giống nhau hoặc khác nhau được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất amin,

- $y'$  và  $y''$  là số phối tử amin và là các số nguyên bằng 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là tổng  $y' + y'' = 1$  hoặc 2, và
- $z'$  là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 1, và tốt hơn nếu  $z' = 1$  hoặc 2 và tốt hơn nữa nếu  $z' = 1$ .

5. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, chất xúc tác đa trùng ngưng **M** là phức chất có công thức (3') dưới đây:



trong đó:

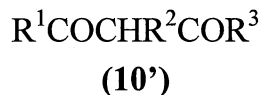
- $C^1$  là phối tử được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất  $\beta$ -diketonat,
- $L^1$  là phối tử được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất amin,
- $y'$  bằng 1 hoặc 2,
- $r \geq 1$  và tốt hơn nếu  $r = 1, 2, 3$  hoặc 4, và
- $z'$  là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 1, và tốt hơn nếu  $z' = 1, 2, 3$  hoặc 4, và tốt hơn nữa nếu  $z' = 1$  hoặc 2.

6. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm 3, 4 và 5, trong đó các phối tử amin  $L^1$  hoặc  $L^2$  được chọn từ nhóm bao gồm monoamin bậc một là alkylamin chứa tổng số từ 1 đến 40 nguyên tử cacbon trong gốc alkyl, monoamin bậc hai là dialkylamin chứa tổng số từ 2 đến 40 nguyên tử cacbon trong gốc alkyl, monoamin bậc ba là trialkylamin chứa tổng số từ 3 đến 60 nguyên tử cacbon trong gốc alkyl, các alkyl diamin chứa tổng số từ 1 đến 40 nguyên tử cacbon trong gốc alkyl và các amino silan, và tốt hơn nữa nếu các phối tử  $L^1$  và  $L^2$  được chọn từ nhóm bao gồm monoamin bậc hai là dialkylamin chứa tổng số từ 2 đến 20 nguyên tử cacbon và monoamin bậc một là alkylamin chứa tổng số từ 1 đến 40 nguyên tử cacbon trong gốc alkyl.

7. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm 3, 4 và 5, trong đó các phối tử amin  $L^1$  và  $L^2$  được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất amin sau: dimetyletylenđiamin, trimetyletylenđiamin, diisopropyletylenđiamin, n-butylamin, n-propylamin, n-heptylamin, n-octylamin, n-nonylamin, tert-butylamin, isopropylamin, 2-ethylhexylamin, dexylamin, đodexylamin, trong đó amin này có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, N-metyl-N-butylamin, N,N-diisopropylamin, N,N-diisopropylamin, N-etyl-N-butylamin, N,N-diethylamin, N,N-dimetyl-N-butylamin, di(n-octyl)amin, N-n-propyletylenđiamin, N,N'-dimetyletylenđiamin, N,N,N',N'-

tetrametyletylenđiamin, 3-aminopropyltrimetoxysilan và 3-aminopropylmetyldietoxysilan.

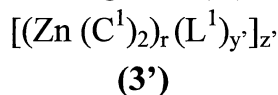
8. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm 3, 4 và 5, trong đó phối tử  $C^1$  và phối tử  $C^2$  khi có mặt, là  $\beta$ -diketonat hoặc anion enolat của hợp chất  $\beta$ -dicarbonyl có công thức (10') dưới đây:



trong đó:

- $R^1$  và  $R^3$ , độc lập với nhau là gốc trên cơ sở hydrocacbon có 1-30 nguyên tử C, gốc trên cơ sở hydrocacbon có 6-30 nguyên tử C bao gồm vòng thơm hoặc gốc  $-OR^4$  với  $R^4$  là gốc trên cơ sở hydrocacbon có 1-30 nguyên tử C,
- $R^2$  là hydro hoặc gốc trên cơ sở hydrocacbon có 1-30 nguyên tử C, trong đó:
- $R^1$  và  $R^2$  có thể được liên kết thông qua một gốc, tốt hơn nếu thông qua gốc trên cơ sở hydrocacbon có 3-30 nguyên tử C để tạo ra vòng, và
- $R^2$  có thể được liên kết với  $R^1$  hoặc  $R^3$  thông qua một gốc, tốt hơn nếu thông qua gốc trên cơ sở hydrocacbon có 3-30 nguyên tử C để tạo ra vòng.

9. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, chất xúc tác đa trùng ngưng **M** là phức chất có công thức (3') dưới đây:

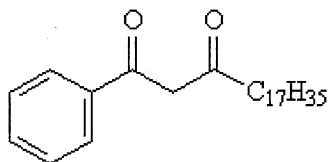


trong đó:

- $r \geq 1$  và tốt hơn nếu  $r = 1, 2, 3$  hoặc 4,
- $z'$  là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 1, và tốt hơn nếu  $z' = 1, 2, 3$  hoặc 4 và tốt hơn nữa nếu  $z' = 1$  hoặc 2,
- $L^1$  là phối tử được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất sau:
  - N,N-đimetyletylenđiamin, N,N'-đimetyletylenđiamin, N-(n-propyl)etylenđiamin, N,N,N'-trimetyletylenđiamin, N,N'-điisopropyletylenđiamin, N,N-dietyletylenđiamin, N,N'-dietyletylenđiamin, N,N,N',N'-tetrametyletylenđiamin, N-metylbutylamin, N-đibutylamin, n-propylamin, n-hexylamin, n-heptylamin, n-octylamin, n-nonylamin, n-đexylamin, n-đodexylamin, tert-butylamin, isopropylamin, 2-etylhexylamin, bis(2-etylhexyl)amin, điiisononylamin, N,N-đipropylamin, N,N-đihexylamin, N,N-điheptylamin, N,N-đioctylamin, N,N-điisopropylamin, N-etyl-N-butylamin, N,N-đimetyl-N-butylamin, 3-aminopropyltrimetoxysilan và 3-aminopropylmetyldietoxysilan, và

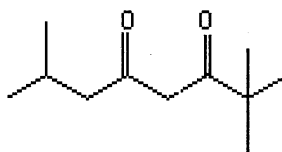
- C<sup>1</sup> được chọn từ nhóm bao gồm β-diketonat hoặc anion enolat của các hợp chất β-dicarbonyl sau:

- 2,4-pentandion; 2,4-hexandion; 2,4-heptandion; 2,4-octandion; 2,4-nonandion; 2,4-decandion; 2,4-undecandion; 2,4-dodecandion; 3,5-heptandion; 3-etyl-2,4-pentandion; 5-metyl-2,4-hexandion; 2,4-octandion; 3,5-octandion; 5,5-dimetyl-2,4-hexandion; 6-metyl-2,4-heptandion; 2,2-dimetyl-3,5-nonandion; 2,6-dimetyl-3,5-heptandion; 2-axetylxcyclohexanon (*Cy-acac*); 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion (*t-Bu-acac*); 1,1,1,5,5,5-hexaflo-2,4-pentandion (*F-acac*); benzoylaxeton; đibenzoylmetan; 3-metyl-2,4-pentandion; 3-axetyl-2-pentan-2-on; 3-axetyl-2-hexanon; 3-axetyl-2-heptanon; 3-axetyl-5-metyl-2-hexanon; stearoylbenzoylmetan; 4-t-butyl-4'-metoxyđibenzoylmetan; 4,4'-đimetoxyđibenzoylmetan, 4,4'-đi-tert-butylđibenzoylmetan; 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion, etyl axetoaxetat và isopropyl axetoaxetat,
- β-diketon stearoylbenzoylmetan hoặc 1-phenyl-3-eicosandion có công thức (7') dưới đây:



(7')

- β-diketon 2,2,7-trimetyl-3,5-octandion có công thức (8') dưới đây:



(8')

- và các este của axit axetylaxetic có công thức (9') dưới đây:



(9')

- với R= metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, isopentyl, n-hexyl, n-octyl, metyl-1 heptyl, n-nonyl, n-đexyl và n-đodexyl,

10. Vật phẩm theo điểm 1 và 2, trong đó chất xúc tác đa trùng ngưng **M** có thể thu được bằng cách:

a) cho  $X^1$  mol amin hoặc hỗn hợp chứa các amin phản ứng với 1 mol của ít nhất một phức chất kẽm có công thức  $[Zn(\beta\text{-diketonat})_2]$  hoặc của hỗn hợp chứa hai phức chất kẽm khác nhau có công thức  $[Zn(\beta\text{-diketonat})_2]$ , trong đó  $X^1 \leq 2,5$  đương lượng mol so với kẽm, tùy ý với sự có mặt của dung môi, để thu được sản phẩm phản ứng bao gồm:

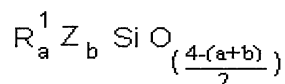
- x mol phức chất kẽm **A** có công thức  $[(Zn(\beta\text{-diketonat})_2)_r(\text{amin})]_{z'}$ ,
- y mol phức chất kẽm **B** có công thức  $[(Zn(\beta\text{-diketonat})_2)_r(\text{amin})_2]_{z'}$ ,
- trong đó  $x \geq 0, y \geq 0, r \geq 1$  và tốt hơn nếu  $r = 1, 2, 3$  hoặc 4, và  $z'$  là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 1, và tốt hơn nếu  $z' = 1, 2, 3$  hoặc 4,
- tùy ý  $X^3$  mol phức chất  $[Zn(\beta\text{-diketonat})_2]$ , và
- tùy ý  $X^4$  mol amin không phản ứng còn lại, và

b) sau khi loại bỏ amin còn lại này và tùy ý dung môi, thu hồi chất xúc tác đa trùng ngưng **M** dưới dạng ít nhất một phức chất kẽm **A**, ít nhất một phức chất kẽm **B** hoặc hỗn hợp chứa phức chất kẽm **A** và phức chất kẽm **B**, với tùy ý lượng còn lại của  $X^3$  mol phức chất  $[Zn(\beta\text{-diketonat})_2]$ , và

- $X^1, X^3$  và  $X^4$  là các số và tổng  $x + y + X^3 = 1$ .

11. Vật phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hợp chất hữu cơ silic **A'** là polyorganosiloxan bao gồm:

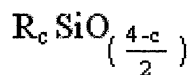
(i) ít nhất hai đơn vị siloxyl có công thức (4') dưới đây:



(4')

trong đó:

- các nhóm  $R^1$ , có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là các gốc trên cơ sở hydrocacbon hoá trị một có 1-30 nguyên tử C,
  - các nhóm Z, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, mỗi nhóm này là nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ hoặc nhóm hydroxyl và tốt hơn nếu được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất sau: hydroxyl, alkoxy, alkoxy-alkylen-oxy, amino, amido, axylamino, aminoxy, iminooxy, ketiminooxy, axyloxy, iminooxy, ketiminooxy và enoxy, và tốt hơn nữa nếu Z là nhóm hydroxyl,
  - a bằng 0, 1 hoặc 2, b bằng 1, 2 hoặc 3, tổng  $a + b$  bằng 1, 2 hoặc 3,
- (ii) và tùy ý một hoặc nhiều đơn vị siloxyl có công thức (5') dưới đây:

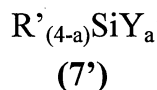


(5')

trong đó:

- R, có thể là giống hoặc khác nhau, là các gốc trên cơ sở hydrocacbon hoá trị một có 1-30 nguyên tử C tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen hoặc bằng các nhóm amino, ete, este, epoxy, mercapto hoặc xyano, và
- c bằng 0, 1, 2 hoặc 3.

12. Vật phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất tạo liên kết ngang **B'** là hợp chất silic, mà mỗi phân tử của nó có ít nhất ba nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ **Y** và chất tạo liên kết ngang **B'** này có công thức (7') dưới đây:



trong công thức này:

- R' là gốc trên cơ sở hydrocacbon hóa trị một có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon,
- Y là các nhóm alkoxy, alkoxy-alkylen-oxy, amino, amido, axylamino, aminoxy, iminooxy, ketiminooxy, axyloxy hoặc enoxy và tốt hơn nếu Y là nhóm alkoxy, axyloxy, enoxy, ketiminooxy hoặc oxim,
- a = 3 hoặc 4.

13. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, chế phẩm **Z** chứa:

- (i) ít nhất một hợp chất hữu cơ silic **A'** bao gồm ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol  $\equiv\text{SiOH}$ ,
- (ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang **B'**,
- (iii) lượng có tác dụng xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng **M** là phức chất kẽm có cấu trúc bao gồm hai loại phối tử: phối tử  $\beta$ -diketonat và phối tử amin,
- (iv) ít nhất một hợp chất **L'**, là hợp chất thoát ra ở bề mặt của lớp phủ chống đóng bám khi mạng đàn hồi được tạo ra, do vậy cải thiện tác dụng "chống đóng bám",
- (v) tùy ý ít nhất một chất tăng cường bám dính **E'**,
- (vi) tùy ý ít nhất một chất độn vô cơ hoặc hữu cơ chứa silic và/hoặc không chứa silic **F'**,
- (vii) tùy ý ít nhất một chất tạo màu, chất màu hoặc chất nhuộm màu **H'**, và
- (viii) tùy ý ít nhất một dung môi **K'**.

14. Quy trình phủ lớp phủ chống đóng bám (4) lên nền mang (1) được dự định để sử dụng trong môi trường nước, quy trình này bao gồm các bước sau:

- a) tùy ý, phủ ít nhất một lớp phủ lót (2) chứa ít nhất một chất chống ăn mòn lên nền mang (1) nêu trên,
  - b) phủ lớp phủ tăng cường bám dính (3) lên lớp phủ lót (2) nêu trên hoặc lên nền mang (1) nêu trên khi không có lớp phủ lót (2),
  - c) hóa rắn lớp phủ tăng cường bám dính (3) nêu trên,
  - d) phủ lớp phủ chống đóng bám (4) lên lớp phủ tăng cường bám dính (3) nêu trên, và
  - e) hóa rắn lớp phủ chống đóng bám (4) nêu trên bằng cách cho tiếp xúc với hơi ẩm của không khí,
- quy trình này khác biệt ở chỗ lớp phủ chống đóng bám (4) và tùy ý lớp phủ tăng cường bám dính (3) được tạo ra từ chế phẩm Z như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13.