



(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)



1-0027106

(51)⁷

C09D 5/16

(13) B

(21) 1-2016-01984

(22) 02/12/2014

(86) PCT/FR2014/000257 02/12/2014

(87) WO2015/082780 11/06/2015

(30) 13/02812 03/12/2013 FR

(45) 25/01/2021 394

(43) 26/09/2016 342A

(73) ELKEM SILICONES FRANCE SAS (FR)

21, avenue Georges Pompidou, 69003 Lyon, FRANCE

(72) MONDIERE, Aurélie (FR); IRELAND, Tania (FR); Seggio, Anne (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 QUY TRÌNH 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 là trong nước biển, và cũng đề cập đến phương pháp kìm hãm sự phát triển của các sinh vật thủy sinh trên các kết cấu chìm hoặc nửa chìm dưới nước. Quy trình phủ lớp phủ chống đóng bám trên nền mang được dự định để dùng trong môi trường nước cũng được đề xuất.

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 là trong nước biển, và cũng đề cập đến phương pháp kìm hãm sự phát triển của các sinh vật thủy sinh trên các kết cấu chìm hoặc nửa chìm dưới 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, khả năng 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 hiện tượng này, cần đến chi phí bảo dưỡng đáng kể.

Đặc biệt, sự hình thành “lớp đóng bám sinh học” hoặc “lớp đóng bám” xảy ra trong 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 như một 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 đó 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 ra “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 này 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 cụ thể là 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 trên 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 trên bề mặt vẫn còn hiệu quả và đều đặn. Do đó, phần lớn sơn chống đóng bám chứa thuốc diệt sinh vật, nó thường là hợp chất hữu cơ kim loại (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 khắc phục 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 giải phóng chậm qua đường thủy phân trong nước. Ví dụ về sơn loại này 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, nó 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 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) cấm sử dụng sơn chống đóng bám trên cơ sở thiếc.

Sơn chống đóng bám được sử dụng ngày nay chủ yếu 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 là 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 này ở trạng thái tĩnh, 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 của 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 đơn yêu cầu cấp patent, ví dụ đơn yêu cầu cấp patent số FR-A-2 083 029 và US-A-3 702 778, 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, 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 polysiloxan hữu cơ, 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 hóa,
- dầu bôi trơn (FR-A-2 375 305),
- parafin lỏng và sáp rắn như vazolin (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 polydimethylsiloxan để 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 silicon này “đóng rắn” bởi quá trình trùng hợp và/hoặc việc tạo liên kết ngang ở nhiệt độ trong phòng (nó có thể thay đổi tùy thuộc vào vùng địa lý từ 5°C đến 30°C) là đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này và đã được phân loại thành hai nhóm riêng biệt:

- chế phẩm được bao gói dưới dạng "sản phẩm một gói" (one-pack system) (RTV-1), gồm một phần (hoặc gói) duy nhất có bao gói của nó kín khí, và
- chế phẩm được bao gói dưới dạng "sản phẩm hai gói" (two-pack system), (RTV-2) gồm hai phần riêng biệt (vì thế được gọi là “hai gói”) và bao gói của nó chứa chất xúc tác kín khí.

Thuật ngữ “RTV” chỉ việc đóng rắn ở nhiệt độ trong phòng (là chữ viết tắt của cụm từ Room-Temperature Vulcanizing). Mục đích của việc bao gói kín khí là để ngăn không cho chế phẩm silicon chứa chất xúc tác tiếp xúc với hơi ẩm từ không khí trong quá trình lưu trữ trước khi sử dụng. Trong quá trình đóng rắn (bởi quá trình trùng hợp và/hoặc tạo liên kết ngang) của các chế phẩm silicon này, nước được sinh ra bởi hơi ẩm từ không khí trong trường hợp các sản phẩm RTV-1. Trong trường hợp các sản phẩm RTV-2, các thiếc dimethyl dicarboxylat thường được dùng làm chất xúc tác, nhưng có thể cần đến việc bổ sung một lượng nước vào một trong hai phần để hoạt hóa chất xúc tác và cho phép xảy ra phản ứng trùng ngưng khi cả hai thành phần được trộn trong môi trường không khí để tạo ra mạng liên kết đàn hồi, nó được phản ánh bởi việc đóng rắn chế phẩm này.

Ví dụ, chế phẩm silicon một gói (RTV-1) được liên kết ngang mà không cần gia nhiệt theo một cơ chế có liên quan tới một số phản ứng nhất định có thể xảy ra lần lượt hoặc đồng thời:

1. Phản ứng tạo chức xảy ra nhờ việc đưa vào đồng thời dầu silicon mang các nhóm chức silanol, ví dụ, dầu silicon tận cùng bằng nhóm hydroxy, như α,ω -(hydroxydimethylsilyl)polydimethylsiloxan, cùng với chất tạo liên kết ngang, như hợp chất silan kiểu SiX_4 (ví dụ, silicat) hoặc hợp chất có nhóm chức $-\text{SiX}_3$ trong đó X thường là nhóm chức alkoxy, alyloxy, amino, amido, enoxy, aminoxy, ketiminoxy hoặc oxim. Các nhóm chức này đã biết là dễ phản ứng với các nhóm chức silanol. Sản phẩm thu được thường được gọi là “dầu đã được tạo chức”. Phản ứng này có thể được dự định ngay trong quá trình điều chế chế phẩm (tạo chức tại chỗ) hoặc tùy ý là một tiền bước thực hiện trước khi bổ sung các gói khác của chế phẩm. Ở tiền bước này, thường sử dụng một chất xúc tác tạo chức, ví dụ, lithi hydroxit hoặc kali hydroxit để tạo độ bền lưu trữ tốt cho chế phẩm. Để làm điều này, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể chọn các chất xúc tác tạo chức đặc thù và sẽ điều chỉnh lượng các chất phản ứng để sao cho chất tạo liên kết ngang với lượng mol dư so với các nhóm chức silanol để tạo nhóm chức.

2. Việc tạo liên kết ngang thông qua sự thủy phân dầu đã được tạo chức, thường được thực hiện nhờ việc hơi nước từ bề mặt tiếp xúc với môi trường khuếch tán vào vật liệu, và sự ngưng tụ giữa các nhóm silanol được tạo ra và các nhóm chức dễ phản ứng tồn dư khác.

Đối với các chế phẩm được đóng gói dưới dạng các sản phẩm hai gói (RTV-2), gói thứ nhất (hoặc phần) chứa các hợp chất có khả năng đa trùng ngưng và gói thứ hai được làm kín khí và chứa chất xúc tác và thường một hoặc nhiều chất tạo liên kết ngang. Hai gói này (hoặc phần) được trộn cùng với nhau trong khi sử dụng và hỗn hợp này được hóa rắn (thông qua các phản ứng tạo liên kết ngang) dưới dạng thể đàn hồi tương đối cứng đặc biệt là khi chế phẩm này chứa chất độn gia cường. Các chế phẩm được đóng gói dưới dạng sản phẩm hai gói này là đã biết và đã được mô tả, cụ thể, 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 thường bao gồm các thành phần sau:

- polydisiloxan hữu cơ dễ phản ứng có các nhóm silanol ở cuối mạch (ví dụ, α,ω -bis(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 có chứa hợp chất hữu cơ thiếc. Thực vậy, nhiều chất xúc tác trên cơ sở thiếc đó được đề xuất làm các chất xúc tác tạo liên kết ngang đối với các sản 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 thiếc dibutyl đilaurat và thiếc dibutyl 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, dù cho các chất xúc tác trên cơ sở alkyl thiếc là chất xúc tác rất có hiệu quả, thường không màu, lỏng và tan trong các dầu silicon, song chúng có nhược điểm là độc 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; 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 nhờ các lớp phủ được tạo ra từ các sơn chống đóng bám không chứa các thành phần bị cấm bất kỳ (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 được dự định để dùng trong môi trường nước, đặc biệt là trong nước biển bao gồm:

- a) nền mang (1),
- b) ít nhất một lớp phủ tăng cường bám dính (3) được phủ trên nền mang (1), và
- c) ít nhất một lớp phủ chống đóng bám (4) được phủ trên lớp phủ tăng cường bám dính (3),

vật phẩm này, khác biệt ở chỗ, lớp phủ chống đóng bám (4) được tạo ra sau khi phủ và đóng rắn khi cho tiếp xúc với hơi ẩm từ không khí thành phần X chứa:

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

ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', trong đó M là nguyên tử được chọn từ nhóm các nguyên tử thuộc các cột 2 và 13 của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố và M' là nguyên tử được chọn từ nhóm các nguyên tử thuộc cột 4 của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố, và

ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat.

Để đạt được mục đích này, các tác giả sáng chế đã hoàn toàn ngạc nhiên và bất ngờ phát hiện ra rằng việc dùng chất xúc tác đa trùng ngưng C, mà nó là một phức chất dị kim loại, cho phép có thể tạo ra được các 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. Các lớp phủ này hoặc các lớp phủ được tạo ra theo sáng chế có các đặc tính bám dính đáng lưu ý trên các nền mang đã được xử lý như vậy, đồng thời cho một bề mặt đã được xử lý rất trơn nhẵn, với năng lượng bề mặt thấp, khiến cho các vi sinh vật rất khó bám vào nó.

Các chất xúc tác theo sáng chế được dùng với hàm lượng rất thấp trong các chế phẩm silicon cần được liên kết ngang, và tùy thuộc vào hàm lượng này, khiến cho có thể thích ứng với thời gian làm việc khi áp dụng đồng thời, đảm bảo độ cứng mỹ mãn

của thể đàn hồi được tạo ra. Chất xúc tác theo sáng chế có thể ở trạng thái rắn hoặc lỏng. Nó có thể được kết hợp một mình hoặc trong dung môi thích hợp. Nếu nó nằm trong dung môi, thì dầu silicon có thể được bổ sung vào; sau đó dung môi được làm bốc hơi để chuyển chất xúc tác vào môi trường silicon. Hỗn hợp thu được này có tác dụng như một nền xúc tác.

Mô tả chi tiết sáng chế

Hợp chất C nêu trên là một phức chất dị kim loại có công thức hóa học của nó bao gồm:

- ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', trong đó M là nguyên tử được chọn từ nhóm các nguyên tử thuộc các cột 2 và 13 của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố và M' là nguyên tử được chọn từ nhóm các nguyên tử thuộc cột 4 của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố, và
- ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat.

Theo một phương án được ưu tiên, hợp chất C là phức chất dị kim loại có công thức hóa học của nó bao gồm:

- ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', trong đó M là nguyên tử magie (Mg) hoặc nhôm (Al), tốt hơn là nguyên tử nhôm (Al), và M' là nguyên tử titan (Ti) hoặc ziricon (Zr), và
- ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat.

Tốt hơn, nếu nó có thể được chọn từ nhóm bao gồm các phức chất dị kim loại có công thức hóa học của chúng chứa ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat và ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M' được chọn từ các cặp sau đây:

- M là nguyên tử magie (Mg) và M' là nguyên tử titan (Ti),
- M là nguyên tử magie (Mg) và M' là nguyên tử ziricon (Zr),
- M là nguyên tử nhôm (Al) và M' là nguyên tử titan (Ti), hoặc
- M là nguyên tử nhôm (Al) và M' là nguyên tử ziricon (Zr).

Tốt hơn nữa, nếu nó được chọn từ nhóm bao gồm các phức chất dị kim loại có công thức hóa học của chúng chứa ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat và ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M' được chọn từ các cặp sau đây:

- M là nguyên tử nhôm (Al) và M' là nguyên tử titan (Ti), hoặc

- M là nguyên tử nhôm (Al) và M' là nguyên tử ziricon (Zr).

Thậm chí tốt hơn nữa, nếu hợp chất C theo sáng chế được chọn từ nhóm bao gồm các phức chất dị kim loại có công thức hóa học của chúng chứa ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat và ít nhất hai nguyên tử kim loại M và M', M là nguyên tử nhôm (Al) và M' là nguyên tử ziricon (Zr).

Tỷ lệ mol giữa kim loại M và kim loại M' có thể nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,25 đến 4.

Theo một phương án rất được ưu tiên, hợp chất C theo sáng chế được chọn từ nhóm bao gồm:

- các phức chất dị kim loại có công thức hóa học của chúng chứa ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat và ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử nhôm và M' là nguyên tử ziricon và trong đó tỷ lệ mol Al/Zr bằng 1;
- các phức chất dị kim loại có công thức hóa học của chúng chứa ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat và ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử nhôm và M' là nguyên tử ziricon và trong đó tỷ lệ mol Al/Zr bằng 2;
- các phức chất dị kim loại có công thức hóa học của chúng chứa ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat và ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử nhôm và M' là nguyên tử titan và trong đó tỷ lệ mol Al/Ti bằng 1;
- các phức chất dị kim loại có công thức hóa học của chúng chứa ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat và ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử nhôm và M' là nguyên tử titan và trong đó tỷ lệ mol Al/Ti bằng 2;
- các phức chất dị kim loại có công thức hóa học của chúng chứa ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat và ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử magie và M' là nguyên tử ziricon và trong đó tỷ lệ mol Mg/Zr bằng 1;
- các phức chất dị kim loại có công thức hóa học của chúng chứa ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat và ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử magie và M' là nguyên tử titan và trong đó tỷ lệ mol Mg/Ti bằng 1.

Theo một phương án được ưu tiên hơn nữa, hợp chất C được chọn từ nhóm bao gồm:

- các phức chất dị kim loại có công thức hóa học của chúng gồm:

- ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử nhôm và M' là nguyên tử zircon và trong đó tỷ lệ mol Al/Zr = 0,5, 1 hoặc 2; và
- ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat; và
- các phức chất dị kim loại có công thức hóa học của chúng gồm:
 - ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử nhôm và M' là nguyên tử titan và trong đó tỷ lệ mol Al/Ti = 1 hoặc 2, và
 - ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat.

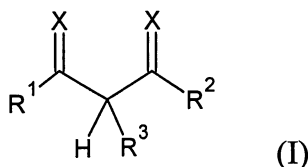
Một hoặc nhiều phối tử tạo phức với nguyên tử kim loại. Phức chất dị kim loại theo sáng chế chứa ít nhất một phối tử được chọn trong số phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat.

Thuật ngữ “phối tử alcoxit” chỉ phối tử có công thức hóa học OR, R là nhóm C₁₋₂₄ alkyl. Tốt hơn là, phối tử alcoxit là phối tử có công thức hóa học OR, R là nhóm C₂₋₁₂ alkyl, và, tốt hơn nữa là, R được chọn từ nhóm bao gồm etyl, isopropyl, n-propyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, isobutyl, 2-ethylhexyl và 2-butyloctyl.

Thuật ngữ “phối tử chelat” chỉ phối tử được liên kết ít nhất hai lần với một hoặc nhiều nguyên tử kim loại. Phối tử chelat này có thể được chọn trong số các phối tử chelat hai răng, ba răng và bốn răng, tốt hơn là hai răng. Nhiều phối tử phối tử chelat là đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Trong phần mô tả ở dưới, các phối tử chelat được mô tả ở dạng tự do và trung tính. Khi chúng được kết hợp với nguyên tố trung tâm trong một phức chất, thì có khả năng là các phối tử chelat này mất đi một proton hoặc là ở dạng hỗn biến.

Tốt hơn là, phối tử chelat này là phối tử có công thức chung (I):



trong đó:

mỗi X, độc lập với nhau, là nguyên tử oxy hoặc nhóm NR', R' thể hiện nhóm C₁₋₈ alkyl, tùy ý được thế một hoặc nhiều lần bằng nguyên tử halogen và/hoặc bằng nhóm aryl;

R¹ và R², độc lập với nhau, là:

- nhóm C₁₋₈ alkyl hoặc nhóm xycloalkyl, tùy ý được thế một hoặc nhiều lần bằng nguyên tử halogen và/hoặc bằng nhóm aryl,
- nhóm aryl, tùy ý được thế một hoặc nhiều lần bằng nguyên tử halogen,
- nhóm C₁₋₈ alcoxit, tùy ý được thế một hoặc nhiều lần bằng nguyên tử halogen và/hoặc bằng nhóm aryl,
- nhóm -OH,
- nhóm -NR''₂, mỗi R'', độc lập với nhau, là nguyên tử hydro hoặc nhóm C₁₋₈ alkyl, tùy ý được thế một hoặc nhiều lần bằng nguyên tử halogen và/hoặc bằng nhóm aryl;

R³ là nhóm có hoá trị một, tốt hơn là nguyên tử hydro hoặc nhóm C₁₋₄ alkyl.

Tốt hơn là, phối tử chelat này được chọn từ nhóm bao gồm phối tử dạng β -keto este, phối tử dạng β -dieste, phối tử dạng β -diketon, phối tử dạng β -điaxit, phối tử dạng β -keto amit và phối tử dạng β -điimit.

Thậm chí tốt hơn nữa là, phối tử chelat này được chọn từ nhóm bao gồm etyl axetoaxetat, etyl etyl axetat, etyl propionyl axetat, etyl 2-etyl axetoaxetat, etyl trifloaxetoaxetat, etyl t-butyl axetoaxetat, etyl xyclopropyl axetoaxetat, propyl axetoaxetonat, axetoaxeton, hexafloaxetylaxeton, 4,4,4-triflo-1-phenyl-1,3-butandion, 1,3-diphenyl-1,3-propandion, 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion, điiisopropyl malonat, axetoaxetamit, bis-N,N'-(2-phenyletyl)-2,4-điiminopentan, metyl acrylat, 1,8-điazabixyclo(5.4.0)undec-7-en và metyl pivaloyl axetat.

Phức chất dị kim loại này có thể chứa một phối tử duy nhất hoặc một vài phối tử. Số lượng phối tử và bản chất của các phối tử được làm thích ứng với số phối trí của nguyên tử kim loại. Nếu phức chất dị kim loại này chỉ chứa duy nhất một phối tử, thì phối tử này được chọn trong số phối tử alcoxit và phối tử chelat như được xác định ở trên. Nếu phức chất dị kim loại chứa một vài phối tử, thì chúng có thể là giống nhau hoặc khác nhau. Chúng có thể là, ví dụ, vài phối tử alcoxit giống nhau hoặc khác nhau, vài phối tử chelat giống nhau hoặc khác nhau, hoặc hỗn hợp của (các) phối tử alcoxit và (các) phối tử chelat.

Ngoài ra, các loại phối tử khác cũng có thể có mặt.

Cụ thể nhất là, phức chất dị kim loại này có thể chứa một hoặc nhiều phối tử oxo (O), một hoặc nhiều phối tử hydroxyl (OH) và/hoặc một hoặc nhiều phối tử rượu. Các

phối tử này có khả năng có mặt đặc biệt là vì sự polyme hóa ở mức thấp và sự thủy phân của các phức chất kim loại mang các phối tử alcoxit. Thuật ngữ “phối tử rượu” chỉ phối tử có công thức hóa học $(C_{1-24} \text{ alkyl})\text{-OH}$.

Hơn nữa, phức chất dị kim loại này có thể chứa các phối tử trung tính khác. Trong phần mô tả của sáng chế, thuật ngữ “phối tử trung tính” chỉ phối tử liên kết phối trí với kim loại bởi việc cung cấp một cặp điện tử cho nó. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ sử dụng loại phối tử trung tính bất kỳ thích hợp với kim loại được liên kết phối trí. Phối tử trung tính này có thể được chọn trong số các phối tử trung tính mang ít nhất một cặp điện tử tự do như các amin, phosphin, ete và nước, các phối tử liên kết phối trí thông qua một hoặc nhiều liên kết π như etylen, và các phối tử liên kết phối trí thông qua một hoặc nhiều liên kết σ như H_2 . Tốt hơn là, phức chất dị kim loại theo sáng chế không chứa phối tử trung tính khác bất kỳ.

Hợp chất C theo sáng chế có thể là phức chất dị kim loại có công thức chung (II):



trong đó:

M là nguyên tử magie (Mg) hoặc nhôm (Al);

M' là nguyên tử titan (Ti) hoặc zircon (Zr);

Lig1 là phối tử alcoxit;

Lig2 là phối tử chelat;

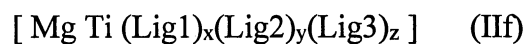
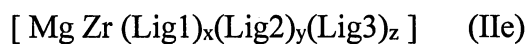
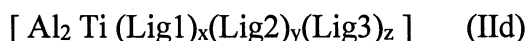
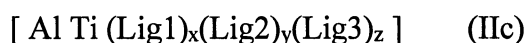
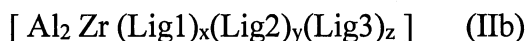
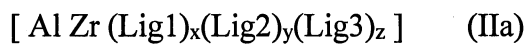
Lig3 là phối tử được chọn từ nhóm bao gồm: phối tử oxo, phối tử hydroxit, phối tử rượu và phối tử trung tính; và

m, n, x, y và z là các số sao cho $m > 0$, $n > 0$, $x \geq 0$, $y \geq 0$, $z \geq 0$ và $(x+y) > 0$.

Trong công thức nêu trên, các số m, n, x, y và z có thể là số nguyên hoặc số không nguyên. Nếu chúng là các số không nguyên, thì người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng công thức (II) là công thức chung thể hiện thành phần của phức chất và tỷ lệ mol giữa các nguyên tử hoặc các nhóm nguyên tử khác nhau. Ngoài ra, điều cần hiểu trong công thức này là nếu x khác không, thì một hoặc nhiều phối tử Lig1 giống nhau hoặc khác nhau có thể có mặt, nếu y khác không, thì một hoặc nhiều phối tử Lig2 giống nhau hoặc khác nhau có thể có mặt, và nếu z khác không, thì một hoặc nhiều phối tử Lig3 giống nhau hoặc khác nhau có thể có mặt.

Các số m và n có thể được chọn độc lập trong khoảng từ 0 đến 20, không bao gồm số không, và tỷ số m/n có thể nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10. Tốt hơn là, m và n có thể độc lập bằng 1, 2, 3 hoặc 4. Ngoài ra, tỷ số m/n tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,25 đến 4.

Đặc biệt, hợp chất C theo sáng chế có thể được chọn từ nhóm bao gồm các phức chất dị kim loại có các công thức (IIa) tới (IIf):



trong đó Lig1, Lig2, Lig3, x , y và z như được xác định ở trên.

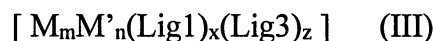
Phức chất dị kim loại theo sáng chế chứa ít nhất một phối tử alcoxit Lig1 hoặc phối tử chelat Lig2. Trong công thức chung (II), x , y và z là các số nguyên sao cho $x \geq 0$, $y \geq 0$, $z \geq 0$ và $(x+y) > 0$. Do đó, x và y không thể đồng thời bằng không. Tốt hơn là, x nằm trong khoảng từ 0 đến 20 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 12. Tốt hơn là, y nằm trong khoảng từ 0 đến 20 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến 10. Tốt hơn là, z nằm trong khoảng từ 0 đến 2. Lig1 là phối tử alcoxit, tốt hơn là như được mô tả ở trên, Lig2 là phối tử chelat, tốt hơn là như được mô tả ở trên và Lig3 là phối tử trung tính, tốt hơn là như được mô tả ở trên.

Hai phương án được ưu tiên cụ thể được nêu ở dưới.

Theo phương án được ưu tiên cụ thể thứ nhất của sáng chế, hợp chất C là phức chất alcoxit dị kim loại có công thức hóa học của nó gồm ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M' , M là nguyên tử magie hoặc nhôm và M' là nguyên tử titan hoặc ziricon. Phức chất này chứa ít nhất một phối tử alcoxit như được xác định ở trên.

Các phối tử của phức chất này có thể là các alcoxit khác nhau hoặc giống nhau duy nhất, tùy ý là ở dạng hỗn hợp với một hoặc nhiều phối tử được chọn từ nhóm bao gồm phối tử oxo, phối tử hydroxit và phối tử rượu.

Hợp chất C theo phưng án này có thể là phức chất dị kim loại có công thức chung (II) trong đó “y” bằng không và “x” khác không. Tốt hơn là phức chất alcoxít dị kim loại có công thức chung (III):



trong đó:

M là nguyên tử magie (Mg) hoặc nhôm (Al);

M' là nguyên tử titan (Ti) hoặc ziricon (Zr);

Lig1 là phối tử alcoxít;

Lig3 là phối tử được chọn từ nhóm bao gồm phối tử oxo, phối tử hydroxit và phối tử rượu;

m, n, x, y và z là các số sao cho $m > 0$, $n > 0$, $x > 0$ và $z \geq 0$.

Cụ thể, hợp chất C là phức chất alcoxít dị kim loại có công thức hóa học của nó gồm:

ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử magie hoặc nhôm và M' là nguyên tử titan hoặc ziricon, và

ít nhất một phối tử alcoxít;

và, tốt hơn là, phức chất alcoxít dị kim loại nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm:

- các phức chất alcoxít dị kim loại có công thức hóa học của chúng gồm:

- ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử nhôm và M' là nguyên tử ziricon,

- ít nhất một phối tử alcoxít có công thức hóa học O-(C₃₋₁₂ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh), và

- trong đó tỷ lệ mol Al/Zr bằng 0,5, 1 hoặc 2;

- các phức chất alcoxít dị kim loại có công thức hóa học của chúng gồm:

- ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử magie và M' là nguyên tử ziricon,

- ít nhất một phối tử alcoxít có công thức hóa học O-(C₂₋₁₂ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh), và

- trong đó tỷ lệ mol Mg/Zr bằng 0,5, 1, 2, 3 hoặc 4; và

- các phức chất alcoxít dị kim loại có công thức hóa học của chúng gồm:

- ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử nhôm và M' là nguyên tử titan,
- ít nhất một phối tử alcoxit có công thức hóa học O-(C₃₋₁₂ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh), và
- trong đó tỷ lệ mol Al/Ti bằng 1 hoặc 2;

và thậm chí tốt hơn nữa là, phức chất alcoxit dị kim loại nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm $\text{AlZr}(\text{OBu})_4(\text{OsBu})_3$, $\text{Al}_2\text{Zr}(\text{OnBu})_4(\text{OsBu})_6$, $\text{AlZr}_2(\text{OnBu})_{11}$, $\text{AlTi}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_4$ và $\text{Al}_2\text{Ti}(\text{OnBu})_{10}$.

Một vài phức chất alcoxit dị kim loại theo phương án này là thương phẩm có bán sẵn. Ví dụ, công ty Gelest cung cấp các phức chất alcoxit dị kim loại nhôm-titan, nhôm-ziricon và magie-ziricon.

Ngoài ra, các phức chất alcoxit dị kim loại theo phương án này có thể được tạo ra từ các alcoxit đơn kim tương ứng. Một quá trình tổng hợp có thể bao gồm phản ứng của các alcoxit đơn kim cùng với khuấy, tốt hơn là không có dung môi và tốt hơn là ở nhiệt độ trong phòng, trong khoảng thời gian đủ để phản ứng kết hợp này xảy ra. Nói chung, phản ứng này tỏa nhiệt.

Các phức chất alcoxit dị kim loại được mong muốn có thể được tạo ra một cách thông thường bằng cách trao đổi phối tử. Việc trao đổi phối tử alcoxit có thể được tiến hành một cách thông thường bởi việc cho phức chất thứ nhất phản ứng với rượu tương ứng với phối tử alcoxit được mong muốn, rượu này khó bay hơi hơn so với rượu tương ứng với phối tử của phức chất thứ nhất, tùy ý, trong dung môi thích hợp, cùng với việc gia nhiệt và tốt hơn là dưới áp suất giảm.

Theo phương án được ưu tiên cụ thể thứ hai của sáng chế, hợp chất C là phức chất chelat dị kim loại có công thức hóa học của nó gồm ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử magie hoặc nhôm và M' là nguyên tử titan hoặc ziricon. Phức chất này chứa ít nhất một phối tử chelat như được xác định ở trên.

Các phối tử của phức chất này có thể là các chelat khác nhau hoặc giống nhau duy nhất, hoặc theo cách khác một hoặc nhiều chelat dưới dạng hỗn hợp với một hoặc nhiều phối tử được chọn từ nhóm bao gồm phối tử alcoxit, phối tử oxo, phối tử hydroxit và phối tử rượu.

Hợp chất C theo phương án này có thể là phức chất dị kim loại có công thức chung (II) trong đó “y” khác không. Tốt hơn là phức chất chelat dị kim loại có công thức chung (IV):



trong đó:

M là nguyên tử magie (Mg) hoặc nhôm (Al);

M' là nguyên tử titan (Ti) hoặc zircon (Zr);

Lig1 là phối tử alcoxit;

Lig2 là phối tử chelat;

Lig3 là phối tử được chọn từ nhóm bao gồm phối tử oxo, phối tử hydroxit và phối tử rượu;

m, n, x, y và z là các số sao cho $m > 0$, $n > 0$, $x \geq 0$, $y > 0$ và $z \geq 0$.

Cụ thể, hợp chất C là phức chất chelat dị kim loại có công thức hóa học của nó gồm:

ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử magie hoặc nhôm và M' là nguyên tử titan hoặc zircon, và

ít nhất một phối tử chelat;

phức chất chelat dị kim loại nêu trên tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm:

- các phức chất chelat dị kim loại có công thức hóa học của chúng gồm:

- ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử nhôm và M' là nguyên tử zircon,
- ít nhất một phối tử chelat, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm etyl axetoaxetat, propyl axetoaxetat và diisopropyl malonat,
- tùy ý, ít nhất một phối tử alcoxit có công thức hóa học O-(C₃ alkyl hoặc C₄ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh), và
- có tỷ lệ mol Al/Zr = 1 hoặc 2;

- các phức chất chelat dị kim loại có công thức hóa học của chúng gồm:

- ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử nhôm và M' là nguyên tử zircon,
- ít nhất một phối tử chelat, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm etyl axetoaxetat, propyl axetoaxetat và diisopropyl malonat,

- có tỷ lệ mol Al/Zr = 1 hoặc 2; và
- không bao gồm phối tử alcoxit bất kỳ;
- các phức chất chelat dị kim loại có công thức hóa học của chúng gồm:
 - ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử magie và M' là nguyên tử ziricon,
 - ít nhất một phối tử chelat, tốt hơn là etyl axetoaxetat, và
 - có tỷ lệ mol Mg/Zr = 1;
- các phức chất chelat dị kim loại có công thức hóa học của chúng gồm:
 - ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử nhôm và M' là nguyên tử titan,
 - ít nhất một phối tử chelat, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm etyl axetoaxetat và propyl axetoaxetat,
 - tùy ý, ít nhất một phối tử alcoxit có công thức hóa học O-(C₃ alkyl hoặc C₄ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh), và
 - có tỷ lệ mol Al/Ti = 1; và
- các phức chất chelat dị kim loại có công thức hóa học của chúng gồm:
 - ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử magie và M' là nguyên tử titan,
 - ít nhất một phối tử chelat, tốt hơn là etyl axetoaxetat,
 - tùy ý, ít nhất một phối tử alcoxit có công thức hóa học O-(C₃ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh), và
 - có tỷ lệ mol Mg/Ti = 1;

và thậm chí tốt hơn nữa là phức chất chelat dị kim loại nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm AlZr(EAA)₃(OnPr)₄, Al₂Zr(EAA)₆(OnPr)₄, AlZr(EAA)₇, Al₂Zr(EAA)₁₀ và AlTi(EAA)₃(OnBu)₄.

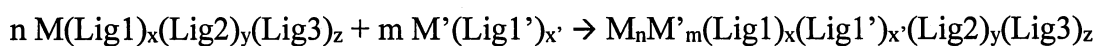
Một vài phức chất chelat đơn kim là thương phẩm có bán sẵn. Ví dụ, công ty DuPont cung cấp các phức chất chelat titan hoặc ziricon dưới nhãn hiệu hàng hóa Tyzor®.

Các phức chất chelat đơn kim khác mang các phối tử được mong muốn có thể được tạo ra một cách thông thường bằng cách trao đổi phối tử. Việc trao đổi phối tử có thể được tiến hành một cách thông thường bởi việc cho phức chất thứ nhất phản ứng

với tiền chất tương ứng với phối tử được mong muốn, tùy ý, trong dung môi thích hợp, cùng với việc gia nhiệt và tốt hơn là dưới áp suất giảm.

Việc tổng hợp các phức chất chelat dị kim loại có thể được thực hiện theo ba phương pháp sau:

- nhờ phản ứng axit Lewis-kiềm bằng cách cho tiếp xúc một hoặc nhiều phức chất alcoxít và/hoặc chelat đơn kim, tốt hơn là ở nhiệt độ trong phòng và không có dung môi, trong khoảng thời gian đủ để phản ứng kết hợp xảy ra, ví dụ, theo sơ đồ phản ứng sau:



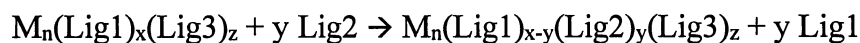
trong đó M, M', Lig1, Lig2, Lig3, n, m, x, y và z là như được xác định ở trên, Lig1' là phối tử alcoxít giống hoặc khác với Lig1, x' là số sao cho x' > 0;

- bằng cách thay thế một hoặc nhiều phối tử alcoxít trên phức chất alcoxít dị kim loại bằng phối tử chelat, ví dụ, theo sơ đồ phản ứng sau:

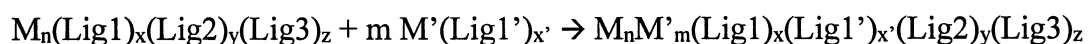


trong đó M, M', Lig1, Lig2, Lig3, n, m, x, y và z là như được xác định ở trên;

- bằng cách tổng hợp trong hai bước:
 - a) tổng hợp phức chất chelat đơn kim khởi đầu bằng phức chất alcoxít đơn kim bằng cách trao đổi phối tử với một chelat, ví dụ, theo sơ đồ phản ứng sau:



- b) tiếp đó là sự kết hợp của phức chất chelat đơn kim với phức chất alcoxít đơn kim trên cơ sở một kim loại khác, ví dụ, theo sơ đồ phản ứng sau:



Có thể có lợi, nếu quá trình tổng hợp hai bước này là quá trình tổng hợp một giai đoạn, mà không cần tách riêng các sản phẩm trung gian.

Các tác giả sáng chế phát hiện ra điều bất ngờ là các phức chất dị kim loại theo sáng chế là các chất xúc tác tốt hơn cho phản ứng ngưng tụ của các nhóm dễ ngưng tụ hoặc các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ của các polysiloxan hữu cơ, và đặc biệt là phản ứng đa trùng ngưng của các silicon, so với việc trộn đơn giản các phức chất đơn kim tương ứng.

Hợp chất C làm chất xúc tác có mặt trong chế phẩm có thể đóng rắn được với sự có mặt của nước hoặc hơi ẩm từ không khí theo sáng chế với lượng có khả năng xúc

tác. Nồng độ của chất xúc tác trong chế phẩm theo sáng chế có thể nằm trong khoảng từ 0,1% đến 6%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1% đến 3%, tính theo khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm.

Chất xúc tác theo sáng chế có thể ở trạng thái rắn hoặc lỏng. Nó có thể được kết hợp một mình hoặc trong dung môi thích hợp. Nếu nó nằm trong dung môi, dầu silicon hoặc dung môi tương thích khác bất kỳ như các phân đoạn dầu mỏ có thể được bổ sung vào, và sau đó dung môi được làm bốc hơi để chuyển chất xúc tác vào môi trường silicon. Hỗn hợp đã tạo này có thể sau đó được dùng làm “nền xúc tác”.

Theo một 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 phủ trên nền mang 1 bao gồm ít nhất một sản phẩm chống ăn mòn,
- c) ít nhất một lớp phủ tăng cường bám dính 3 được phủ trên lớp phủ lót nêu trên 2, và
- d) ít nhất một lớp phủ chống đóng bám 4 được phủ trên lớp phủ tăng cường bám dính 3,

vật phẩm này, khác biệt ở chỗ, lớp phủ chống đóng bám 4 được tạo ra sau khi phủ và đóng rắn khi tiếp xúc với hơi ẩm từ không khí thành phần X chứa:

- (i) ít nhất một hợp chất silic hữu cơ A' có ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống nhau hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol có công thức =SiOH ,
- (ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang B', và
- (iii) lượng hữu hiệu xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng C theo sáng chế, là một phức chất dị kim loại có công thức hóa học của nó gồm:

c) ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử được chọn từ nhóm các nguyên tử thuộc các cột 2 và 13 của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố và M' là nguyên tử được chọn từ nhóm các nguyên tử thuộc cột 4 của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố, và

d) ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat.

Theo một phương án cụ thể khác, sáng chế đề cập đến vật phẩm theo sáng chế, khác biệt ở chỗ, thành phần X chứa:

- (i) ít nhất một hợp chất silic hữu cơ A' có ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống nhau hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol có công thức =SiOH ,

(ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang B', và

(iii) lượng hữu hiệu xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng C theo sáng chế, là một phức chất dị kim loại có công thức hóa học của nó gồm:

- ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', M là nguyên tử magie hoặc nhôm và M' là nguyên tử titan hoặc ziricon, và
- ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat.

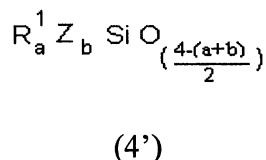
Theo hai phương án được ưu tiên này, chất xúc tác đa trùng ngưng C được chọn từ:

- nhóm bao gồm: $\text{AlZr}(\text{OBu})_4(\text{OsBu})_3$, $\text{Al}_2\text{Zr}(\text{OnBu})_4(\text{OsBu})_6$, $\text{AlZr}_2(\text{OnBu})_{11}$, $\text{AlTi}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_4$ và $\text{Al}_2\text{Ti}(\text{OnBu})_{10}$, hoặc
- nhóm bao gồm: $\text{AlZr}(\text{EAA})_3(\text{OnPr})_4$, $\text{Al}_2\text{Zr}(\text{EAA})_3(\text{OnPr})_4$, $\text{AlZr}(\text{EAA})_7$, $\text{Al}_2\text{Zr}(\text{EAA})_{10}$ và $\text{AlTi}(\text{EAA})_3(\text{OnBu})_4$.

Lượng chất xúc tác đa trùng ngưng C theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,01% đến 10% khối lượng tinh theo tổng khối lượng của thành phần X, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1% đến 5%, cho dù nó là chế phẩm một gói hay chế phẩm hai gói.

Tốt hơn là, hợp chất silic hữu cơ A' là polysiloxan hữu cơ bao gồm:

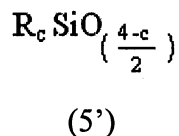
(i) ít nhất hai đơn vị siloxyl có công thức (4') sau:



trong đó:

- R^1 , có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là các gốc trên cơ sở hydrocacbon hóa trị một có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon,
- Z, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ hoặc nhóm hydroxyl và tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm sau: hydroxyl, alkoxy, alkoxy-alkylen-oxy, amino, amido, axylamino, aminoxy, iminoxy, ketiminoxy, axyloxy, iminoxy, ketiminoxy và enoxy và tốt hơn nữa là 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') sau:

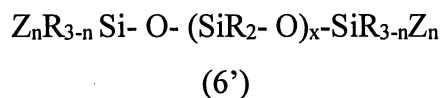


trong đó:

- R, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là các gốc trên cơ sở hydrocacbon hóa trị một có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, 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 là, hợp chất silic hữu cơ A' theo sáng chế sẽ mang ít nhất hai nhóm được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm sau: hydroxyl, alkoxy, alkoxy-alkylen-oxy, amino, amido, axylamino, aminoxy, iminoxy, ketiminoxy, axyloxy và enoxy.

Tốt hơn là, hợp chất silic hữu cơ A' là polysiloxan hữu cơ có công thức chung (6'):



trong đó:

- Z, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ hoặc nhóm hydroxyl và tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm sau: hydroxyl, alkoxy, alkoxy-alkylen-oxy, amino, amido, axylamino, aminoxy, iminoxy, ketiminoxy, axyloxy và enoxy,
- R, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là các gốc trên cơ sở hydrocacbon hóa trị một có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen hoặc bằng các nhóm amino, ete, este, epoxy, mercapto hoặc xyano,
- n bằng 1, 2 hoặc 3, tốt hơn là bằng 2 hoặc 3, và nếu Z là nhóm hydroxyl, thì n = 1,
- x nằm trong khoảng từ 200 đến 10000, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 200 đến 1000 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 250 đến 600.

Trong các công thức (4'), (5') và (6'), R¹ và R tốt hơn là:

- các gốc alkyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, tùy ý được thế bằng: một hoặc nhiều nhóm aryl hoặc xycloalkyl, bằng một hoặc nhiều nguyên tử halogen hoặc bằng nhóm amino, ete, este, epoxy, mercapto, xyano hoặc (poly)glycol. Các ví dụ có thể được đề

cập 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 haloxyloalkyl chứa 5 tới 13 nguyên tử cacbon, như các gốc xyclopentyl, xyclohexyl, metylxyclohexyl, propylxyclohexyl, 2,3-đifloxylobutyl và 3,4-điflo-5-metylxycloheptyl, - các gốc aryl và haloaryl đơn nhân chứa 6 tới 13 nguyên tử cacbon, như các gốc phenyl, tolyl, xylyl, clophenyl, điclophenyl hoặc triclophenyl, hoặc - các gốc alkenyl chứa 2 tới 8 nguyên tử cacbon, như các gốc vinyl, alyl hoặc 2-butenyl.

Độ nhớt động ở 25°C của hợp chất silic hữu cơ A' nói chung nằm trong khoảng từ 50 đến 1 000 000 mPa.giây và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 100 000 mPa.giây ở 25°C.

Trong trường hợp cụ thể trong đó hợp chất silic hữu cơ A' là polysiloxan hữu cơ có công thức chung (6') với Z là hydroxyl, thì sẽ tốt hơn nếu n bằng 1. Trong trường hợp này, được ưu tiên nếu sử dụng các α -omega dihydroxy polysiloxan hữu cơ mà chúng thường là các dầu có độ nhớt động của chúng ở 25°C nằm trong khoảng, ví dụ, từ 500 mPa.giây đến 20 000 mPa.giây.

Nếu hợp chất silic hữu cơ A' là polysiloxan hữu cơ, thì sẽ có lợi nếu sử dụng nó với ít nhất là 60% gốc R và R¹ (trong các công thức 4' và 5') hoặc gốc R (trong công thức 6') là gốc metyl, các gốc còn lại thường là các gốc phenyl và/hoặc vinyl.

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

Nếu hợp chất silic hữu cơ A' chứa các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z theo sáng chế và là polysiloxan hữu cơ, thì nó thường được mô tả ở dạng polyme đã tạo chức và tương ứng với dạng bền khi không có hơi ẩm mà nó có thể được dùng trong chế phẩm một gói và do vậy có thể được đóng gói trong lọ, hộp hoặc ống đóng kín, mà chúng sẽ chỉ được mở bởi người thao tác khi dùng để phủ cho nền mang cần được xử lý. Nếu nhóm silic hữu cơ A' chứa các nhóm Z loại hydroxyl, thì sau đó chúng có thể được tạo chức tại chỗ trong các chế phẩm một gói, nhờ chất xúc tác tạo chức như lithi

hydroxit, để cho phép có thể lưu trữ chúng và đóng gói chúng trong các hộp được đóng kín.

Các ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z loại alkoxy có thể được đề cập đến bao gồm các nhóm có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon, như các nhóm metoxy, etoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy, 2-metoxyetoxy, hexyloxy hoặc octyloxy.

Ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z loại alkoxy-alkylen-oxy, có thể được đề cập đến bao gồm nhóm metoxy-etylen-oxy.

Ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z loại amino, có thể được đề cập đến bao gồm các nhóm metylamino, dimethylamino, etylamino, diethylamino, n-butylamino, sec-butylamino hoặc xyclohexylamino.

Ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z loại amido, có thể được đề cập đến bao gồm nhóm N-metylaxetamido.

Ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z loại axylamino, có thể được đề cập đến bao gồm nhóm benzoylamino.

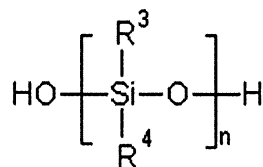
Ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z loại aminoxy, có thể được đề cập đến bao gồm các nhóm dimethylaminoxy, diethylaminoxy, dioctylaminoxy hoặc diphenylaminoxy.

Ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z loại iminoxyl và cụ thể là loại ketiminoxyl, có thể được đề cập đến bao gồm các nhóm có nguồn gốc từ các oxim sau: axetophenon oxim, axeton oxim, benzophenon oxim, metyletylketoxim, diisopropylketoxim hoặc metylisobutylketoxim.

Ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z loại axyloxy, có thể được đề cập đến bao gồm nhóm axetoxyl.

Ví dụ về các nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ Z loại enoxy, có thể được đề cập đến bao gồm nhóm 2-propenoxyl.

Tốt hơn là, hợp chất silic hữu cơ A' là polysiloxan hữu cơ (7') có công thức sau:



(7')

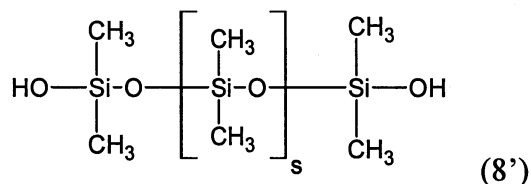
trong công thức này:

- n nằm trong khoảng từ 1 đến 2000, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 2000, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 1000 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến 1000,

- R³ và R⁴, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là: alkyl chứa 2 tới 6 nguyên tử cacbon; xycloalkyl chứa 3 tới 8 nguyên tử cacbon; aryl, alkylarylen hoặc arylalkylen.

Các ví dụ về polysiloxan hữu cơ (7') hữu ích nhất, khi xét về khả năng áp dụng công nghiệp, gồm các nhóm trong đó R³ và R⁴ độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các gốc metyl, etyl, propyl, isopropyl, xyclohexyl, phenyl và 3,3,3-triflopropyl. Rất tốt là, ít nhất khoảng 80% số lượng gốc này là gốc metyl.

Thậm chí tốt hơn nữa là, polysiloxan hữu cơ (7') là polysiloxan hữu cơ có công thức (8'):

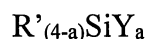


(8')

với $1 \leq s \leq 4200$ và tốt hơn là $2 \leq s \leq 1500$.

Trong phần mô tả của sáng chế, đặc biệt có thể kể đến việc dùng các α,ω -bis (dimethylhydroxysilyl)polydimethylsiloxan được tạo ra bằng quy trình trùng hợp anion đã được mô tả trong các patent Mỹ US 2 891 920 và US 3 294 725.

Theo một phương án được ưu tiên, chất tạo liên kết ngang B' là hợp chất silic, 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' có công thức (9') sau:



(9')

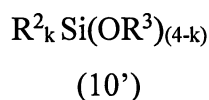
trong công thức này:

- R' là gốc trên cơ sở hydrocacbon hóa trị một có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon,

- Y là nhóm alkoxy, alkoxy-alkylen-oxy, amino, amido, axylamino, aminoxy, iminooxy, ketiminooxy, axyloxy hoặc enoxy và tốt hơn là Y là nhóm alkoxy, axyloxy, enoxy, ketiminooxy hoặc oxim,
- a = 3 hoặc 4.

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

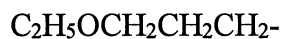
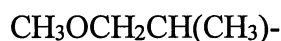
Ví dụ về chất tạo liên kết ngang B', có thể được đề cập đến bao gồm các alkoxysilan có công thức chung (10') ở dưới, và các sản phẩm thủy phân không hoàn toàn của silan này:



trong đó:

- R², có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là các gốc alkyl có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon, như các gốc metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, 2-ethylhexyl hoặc các gốc C₃₋₆ oxyalkylen,
- R³ là nhóm trên cơ sở hydrocacbon béo mạch thẳng hoặc mạch nhánh no hoặc không no, nhóm carboxylic đơn vòng hoặc đa vòng, no hoặc không no và/hoặc thơm,
- và k bằng 0, 1 hoặc 2.

Ví dụ về các gốc C₃₋₆ alkoxyalkylen, có thể được đề cập đến bao gồm các gốc sau:



Tốt hơn, nếu R³ là gốc trên cơ sở C₁₋₁₀ hydrocacbon được chọn từ nhóm bao gồm:

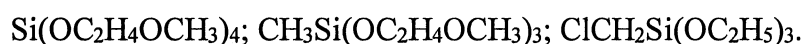
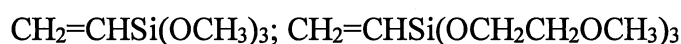
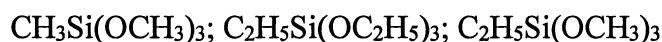
- các gốc C₁₋₁₀ alkyl như các gốc metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, 2-ethylhexyl, octyl hoặc dexyl,
- các gốc vinyl và alyl, và
- các gốc C₅₋₈ xycloalkyl như các gốc phenyl, tolyl và xylyl.

Các chất tạo liên kết ngang B' này là các sản phẩm có bán trên thị trường; ngoài ra, việc dùng chúng trong chế phẩm đóng rắn ở nhiệt độ trong phòng là đã biết; đặc

biệt có thể thấy trong các patent Pháp 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', sự ưu tiên cụ thể có thể kể đến các alkyltrialkoxysilan, các alkyl silicat và các polyalkyl silicat, trong đó các gốc hữu cơ là các gốc alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon.

Ví dụ khác về chất tạo liên kết ngang B' có thể dùng được có thể được đề cập cụ thể đến bao gồm polyetyl silicat, poly(n-propyl silicat) và các 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-(glycidylloxy)propyltriethoxysilan, vinyltris(metyletylketoximo)silan, tetrakis(metyletylketoximo)silan, các axylloxysilan như vinyltriaxetoxysilan, metyltriaxetoxysilan hoặc etyltriaxetoxysilan hoặc theo cách khác là các chất có các công thức sau:



Nói chung, chất tạo liên kết ngang B' được dùng với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 60 phần khối lượng cho 100 phần khối lượng hợp chất silic hữu cơ A'. Tốt hơn là, dùng với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 15 phần khối lượng cho 100 phần khối lượng hợp chất silic hữu cơ A'.

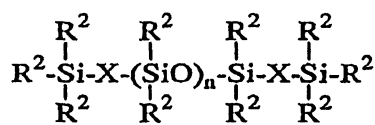
Theo một phương án đặc biệt có lợi, thành phần X chứa:

- (i) ít nhất một hợp chất silic hữu cơ A' có ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống nhau hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol có công thức $\equiv\text{SiOH}$,
- (ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang B',

- (iii) lượng hữu hiệu xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng C như được xác định ở trên,
- (iv) ít nhất một hợp chất L' tiết ra trên bề mặt của lớp phủ chống đóng bám khi mạng liên kết đàn hồi được tạo ra, nhờ 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 silic vô cơ, hữu cơ và/hoặc chất độn không silic F',
- (vii) tùy ý, ít nhất một chất màu, chất nền tạo màu hoặc chất tạo màu H', và
- (viii) tùy ý, ít nhất một dung môi K'.

Ví dụ về hợp chất L' tiết ra trên bề mặt của lớp phủ chống đóng bám khi mạng liên kết đàn hồi được tạo ra, nhờ vậy cải thiện tác dụng "chống đóng bám", gồm, ví dụ, các hợp chất a), b), c), d), e), f) và g) dưới đây:

Các hợp chất a) gồm các dầu polysiloxan hữu cơ có công thức chung (II) sau:



(II)

trong đó:

- R^2 là gốc alkyl, aryl hoặc alkenyl, các gốc methyl và phenyl là được ưu tiên (được đặc biệt ưu tiên là dầu methylphenylpolysiloxan như đã nêu, ví dụ, trong patent US-A-4 025 693),
- X là nguyên tử oxy hoặc nhóm trên cơ sở hydrocacbon có hoá trị hai có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon, và
- n là số đã được xác định để tạo ra đipolysiloxan hữu cơ có độ nhớt nằm trong khoảng từ 10 đến 1×10^6 mm²/giây ở 25°C.

Tùy ý, các dầu polysiloxan hữu cơ này có thể được ghép hợp và chứa các nhóm acrylic, amit, amin, cacbonyl, carboxylic, carboxylat, thiol, thioete, ure, amoni bậc bốn, floalkyl hoặc perfloalkyl. Các dầu polydimetylsiloxan khối hoặc đã được ghép hợp chứa ít nhất một khối polyete (với, ví dụ, các nhóm polyetylen glycol và/hoặc polypropylen glycol) cũng có thể được dùng.

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

Hợp chất c) là hợp chất hữu cơ thể lỏng được chọn trong số các polydien, polyeste, polyisoxyanat, polyuretan, polyepoxit, floalkyl, flo ete, các dầu bôi trơn (xem, ví dụ, patent FR-A-2 375 305) và các chất dẻo hóa (ví dụ, các este của axit béo có thể tùy ý được thế bằng các nguyên tử khác loại hoặc các este của axit phosphoric hoặc các hợp chất halohydrocacbon). Polyetylen glycol, polypropylen glycol hoặc dầu thầu dầu cũng có thể được dùng và chúng cũng cho các đặc tính chống chảy trong quá trình phủ chế phẩm này.

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

Hợp chất e) là polyme dẻo nhiệt như PVC.

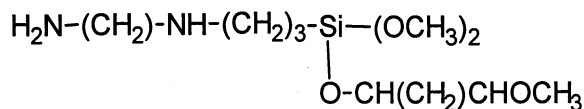
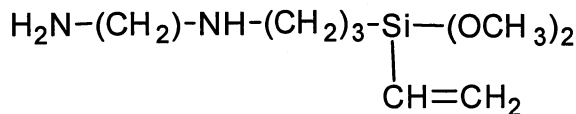
Hợp chất f) là copolyme vinyl clorua/vinyl axetat (Kokai JP-A-79/026 826).

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

Ví dụ về chất xúc tác bám dính E', được đề cập đến, ví dụ, gồm các hợp chất silic hữu cơ đồng thời mang:

- một hoặc nhiều nhóm dễ thủy phân được liên kết với nguyên tử silic, và
- một hoặc nhiều nhóm hữu cơ được thế bằng các gốc chứa nguyên tử nitơ hoặc được chọn từ nhóm bao gồm các gốc (met)acrylat, epoxy và alkenyl, và tốt hơn nữa là từ nhóm bao gồm các hợp chất dưới đây, một mình hoặc ở dạng hỗn hợp:
 - vinyltrimetoxysilan (VTMO);
 - 3-glyxidoxypropyltrimetoxysilan (GLYMO);
 - metacryloxypropyltrimetoxysilan (MEMO);
 - $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$,
 - $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 - $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 - $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 - $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$
 - $[\text{H}_2\text{NCH}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 - $[\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-HN-CH}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

- $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$
- $[\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- $[\text{H}_2\text{N}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



Chất tăng cường bám dính E có thể có mặt trong chế phẩm silicon theo sáng chế với lượng nằm trong khoảng từ 0% đến 20% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1% đến 20% khối lượng, tính theo khối lượng của hợp chất silic hữu cơ A'.

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 μm . 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 m^2/g . Các chất độn này cũng có thể dưới dạng sản phẩm thô hơn với đường kính hạt trung bình lớn hơn 0,1 μm . 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, ziricon hoặc magie, các dạng khác nhau của nhôm oxit (được hydrat hóa hoặc không được hydrat hóa), bo nitrua, litopon, bari metaborat, bari sulfat và thủy tinh vi hạt; có diện tích bề mặt riêng nói chung nhỏ hơn 30 m^2/g . Các chất độn này có thể được cải biến bề mặt bằng cách xử lý với các hợp chất hữu cơ silic hữu cơ khác nhau thường được sử dụng cho mục đích này. Do vậy, các hợp chất hữu cơ silic hữu cơ này có thể là closilan hữu cơ, đioorganoxycyclopolsiloxan, hexaorganodisiloxan, hexaorganodisilazan hoặc đioorganoxycyclopolsilazan (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 đó được xử lý chứa, trong hầu hết các trường hợp, từ 3 đến 30% khối lượng các hợp chất silic hữu cơ 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 m^2/g và từ 70 đến 30% silic oxit dạng hạt thô hơn có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn 30 m^2/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 polysiloxan hữu cơ 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 $R'''_3SiO_{1/2}$ (đơn vị M), $R'''_2SiO_{2/2}$ (đơn vị D), $R'''SiO_{3/2}$ (đơn vị T) và $SiO_{4/2}$ (đơn vị Q) với ít nhất một trong số các đơn vị này là đơn vị T hoặc Q. Các gốc 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.

Thành phần X 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, thành phần X có thể chứa các polyme polysiloxan hữu cơ 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 polysiloxan hữu cơ mạch thẳng không phản ứng (G') này là đã biết; đặc biệt hơn chúng bao gồm: các polyme α,ω -bis(triorganosiloxy)đipolysiloxan hữu cơ với độ nhớt ít nhất là 10 mPa.giây ở nhiệt độ 25°C, được tạo ra chủ yếu từ các đơn vị điorganosiloxy 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 gồm 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 α , ω -

bis(trimethylsiloxy)dimethylpolysiloxan 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 silic hữu cơ 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, octamethyltrisiloxan, 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.

Các chất bổ trợ thông thường khác và các chất phụ gia có thể được đưa vào chế phẩm theo sáng chế; chúng được chọn tùy theo chức năng của ứng dụng mà ở đó chế phẩm này được dùng.

Chế phẩm theo sáng chế có thể là:

- một gói 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 gói 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.

Các chất cơ bản cho loại một gói đó 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.

Các chất cơ bản cho loại hai gói 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 gói RTV-2, là tiền chất của thành phần X 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 ở trên, và
- ít nhất một chất tạo liên kết ngang B' và tốt hơn nếu như được xác định ở trên, và
- hộp bao gói P2 không chứa chất xúc tác đa trùng ngưng M và chất tạo liên kết ngang B' và chứa:
- trong 100 phần khối lượng, ít nhất một hợp chất hữu silic hữu cơ A', tốt hơn nếu là α, ω -bis(dimethylhydroxysilyl)polydimethylsiloxan có độ nhớt động 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 này theo sáng chế so với các sản phẩm RTV-2 đa trùng ngưng thông thường sử dụng các chất xúc tác dialkyl thiếc đicarboxylat 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 đơn giản hóa việc bào 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 áp 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 đó 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 polysiloxan hữu cơ 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 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 của một hoặc nhiều polysiloxan mang các nhóm chức amin,

- từ 1% đến 90% khối lượng ướt của 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 cacbon.

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

a) tùy ý, phủ ít nhất một lớp phủ lót 2 chứa ít nhất một sản phẩm chống ăn mòn trên nền mang 1,

b) phủ lớp phủ tăng cường bám dính 3 trên lớp phủ lót 2 hoặc trên nền mang 1 khi lớp phủ lót 2 không có mặt,

c) đóng rắn lớp phủ tăng cường bám dính 3,

d) phủ lớp phủ chống đóng bám 4 trên lớp phủ tăng cường bám dính 3, và

e) đóng rắn lớp phủ chống đóng bám 4 khi tiếp xúc với hơi ẩm từ không khí, và

- quy trình này khác biệt ở chỗ, lớp chống đóng bám 4 và tùy ý, lớp phủ tăng cường bám dính 3 được tạo ra từ thành phần X theo sáng chế và như được xác định ở trên.

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

Sáng chế cũng mô tả việc dùng thành phần X theo sáng chế và như được nêu trên

để tạo ra, sau khi đóng rắn nhờ tiếp xúc với không khí ẩm, lớp phủ chống đóng bám (4) trên vật phẩm để bảo vệ nó không cho các sinh vật thủy sinh bám vào.

Do vậy, thành phần X theo sáng chế có thể được dùng 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 sự 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

Các chữ viết tắt

- OsBu: sec-butoxit
- OnBu: n-butoxit
- OtBu: tert-butoxit
- OBO: 2-butyloctoxit
- OC₄H₉: butoxit (hỗn hợp của các hợp chất mạch thẳng và mạch nhánh)
- OEH: 2-ethylhexoxit
- OEt: etoxit
- OiPr: isopropoxit
- OnPr: n-propoxit
- OPr₂Me: 2-metyl-1-propan oxit
- EAA: etyl axetoaxetat
- EEA: etyl etyl axetat
- EPA: etyl propionyl axetat
- E2EA: etyl 2-ethylaxetoaxetat
- F.EEA: etyl trifloaxetoaxetat
- t.EAA: t-butyl etyl axetoaxetat
- C₄EA: xyclopropyl etyl axetoaxetat
- PrOH: propanol

- PAA: propyl axetoaxetonat
- EPAA: etyl propionyl axetoaxetat
- acac: axetylaxeton
- F.acac.F: hexafluoraxetylaxeton
- Ph.acac.F: 4,4,4-trifluor-1-phenyl-1,3-butanđion
- Ph.acac.Ph: 1,3-điphenyl-1,3-propandion
- t.acac: 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion
- diPrm: điiisopropyl malonat
- Aamid: axetoaxetamit
- NacNac: bis-N,N'-(2-phenyletyl)-2,4-điiminopentan
- MA: metyl acrylat
- DBU: 1,8-điazabixyclo(5.4.0)undec-7-en

Ví dụ 1: Tổng hợp và phân tích phức chất alcoxít dị kim loại $\text{AlTi}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_4$

Các alcoxít đơn kim $\text{Al}(\text{OsBu})_3$ và $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ được đặt hàng từ hãng Sigma-Aldrich và được dùng ngay khi nhận được.

$\text{Al}(\text{OsBu})_3$ và $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ được trộn theo tỷ lệ mol 1:1 và được khuấy trong 2 giờ ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, dầu thu được theo định lượng được đặc tả đặc tính bằng hồng ngoại.

Sự xuất hiện của hai dải mới có cường độ rất lớn ở bước sóng $1035,8\text{ cm}^{-1}$ và $996,2\text{ cm}^{-1}$ quan sát được trong phổ của phức chất dị kim loại này, chúng tương ứng với các dao động của các liên kết C-O trong mạch Al-C-O-C-Ti. Các dải ở bước sóng $611,7\text{ cm}^{-1}$ và ở bước sóng $515,2\text{ cm}^{-1}$, cũng có cường độ rất mạnh, tương ứng với các dao động của các liên kết kim loại-O trong mạch Al-O-Ti. Các dải khác có cường độ trung bình hoặc yếu tương ứng với các dải đã thấy được trong các nguyên liệu ban đầu, nhưng với các tần số cộng hưởng khác. Sự biến đổi này cho thấy một cách rõ ràng việc có một môi trường hoá học mới xung quanh các kim loại Al và Ti, và do vậy có sự tiết ra các nhóm hoá học mới.

Ví dụ 2: Tổng hợp các phức chất alcoxít dị kim loại

Một loạt các phức chất alcoxit dị kim loại được điều chế theo phương pháp dưới đây:

Các alcoxit đơn kim của nhôm Al(OnBu)_3 , Al(OsBu)_3 , Al(OBO)_3 , Al(OiPr)_3 , Al(OEH)_3 , của magie Mg(OEt)_2 , Mg(OBO)_2 , của ziricon Zr(OnBu)_4 , Zr(OBO)_4 , Zr(OnBu)_4 , Zr(OnPr)_4 , Zr(OEH)_4 , Zr(OEt)_4 và của titan Ti(OBO)_4 , Ti(OnBu)_4 , Ti(OiPr)_4 và Ti(OEH)_4 , được lấy từ hãng Sigma-Aldrich và được dùng ngay khi nhận hoặc được cô đặc dưới áp suất giảm.

Các alcoxit đơn kim đã được chọn tùy theo phức chất mong muốn được trộn theo tỷ lệ mol đã định và được khuấy trong 2 giờ ở nhiệt độ trong phòng. Dầu được tạo ra theo định lượng.

Danh sách các phức chất dị kim loại đã được tổng hợp được đưa ra ở dưới. Các công thức chung này thể hiện thành phần của phức chất và các tỷ lệ giữa các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau do chúng có thể tùy thuộc vào thành phần của môi trường phản ứng và với giả định là các phản ứng hoàn thành. Tất nhiên, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng các sản phẩm phản ứng được tạo ra có thể có công thức khác với các công thức chung này.

Phức chất nhôm-ziricon:

- AlZr(OnBu)_7
- AlZr(OBO)_7
- $\text{AlZr(OsBu)}_3(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,1}\text{Zr(OsBu)}_{0,3}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,2}\text{Zr(OsBu)}_{0,6}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,3}\text{Zr(OsBu)}_{0,9}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,4}\text{Zr(OsBu)}_{1,2}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,5}\text{Zr(OsBu)}_{1,5}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,6}\text{Zr(OsBu)}_{1,8}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,7}\text{Zr(OsBu)}_{2,1}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,8}\text{Zr(OsBu)}_{2,4}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,9}\text{Zr(OsBu)}_{2,7}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,1}\text{Zr(OsBu)}_{3,3}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,2}\text{Zr(OsBu)}_{3,6}(\text{OnBu})_4$

- $\text{Al}_{1,3}\text{Zr}(\text{OsBu})_{3,9}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,4}\text{Zr}(\text{OsBu})_{4,2}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,5}\text{Zr}(\text{OsBu})_{4,5}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,6}\text{Zr}(\text{OsBu})_{4,8}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,7}\text{Zr}(\text{OsBu})_{5,1}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,8}\text{Zr}(\text{OsBu})_{5,4}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,9}\text{Zr}(\text{OsBu})_{5,7}(\text{OnBu})_4$
- $\text{AlZr}_{0,1}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{0,4}$
- $\text{AlZr}_{0,2}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{0,8}$
- $\text{AlZr}_{0,3}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{1,2}$
- $\text{AlZr}_{0,4}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{1,6}$
- $\text{AlZr}_{0,5}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_2$
- $\text{AlZr}_{0,6}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{2,4}$
- $\text{AlZr}_{0,7}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{2,8}$
- $\text{AlZr}_{0,8}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{3,2}$
- $\text{AlZr}_{0,9}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{3,6}$
- $\text{Al}_2\text{Zr}(\text{OnPr})_4(\text{OiPr})_6$
- $\text{Al}_2\text{Zr}(\text{OnBu})_{10}$
- $\text{Al}_2\text{Zr}(\text{OnBu})_4(\text{OsBu})_6$
- $\text{Al}_2\text{Zr}(\text{OEt})_{10}$
- $\text{AlZr}_2(\text{OnBu})_{11}$

Phức chất magie-ziricon:

- $\text{MgZr}(\text{OEt})_6$
- $\text{MgZr}(\text{OBO})_6$
- $\text{Mg}_2\text{Zr}(\text{OEt})_8$
- $\text{Mg}_3\text{Zr}(\text{OEt})_{10}$
- $\text{Mg}_4\text{Zr}(\text{OEt})_{12}$
- $\text{MgZr}_2(\text{OEt})_{11}$

Phức chất nhôm-titan:

- $\text{AlTi}(\text{OBO})_7$
- $\text{AlTi}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_4$

- $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}(\text{OsBu})_{0,3}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,2}\text{Ti}(\text{OsBu})_{0,6}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,3}\text{Ti}(\text{OsBu})_{0,9}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,4}\text{Ti}(\text{OsBu})_{1,2}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,5}\text{Ti}(\text{OsBu})_{1,5}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,6}\text{Ti}(\text{OsBu})_{1,8}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,7}\text{Ti}(\text{OsBu})_{2,1}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,8}\text{Ti}(\text{OsBu})_{2,4}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{0,9}\text{Ti}(\text{OsBu})_{2,7}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,1}\text{Ti}(\text{OsBu})_{3,3}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,2}\text{Ti}(\text{OsBu})_{3,6}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,3}\text{Ti}(\text{OsBu})_{3,9}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,4}\text{Ti}(\text{OsBu})_{4,2}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,5}\text{Ti}(\text{OsBu})_{4,5}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,6}\text{Ti}(\text{OsBu})_{4,8}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,7}\text{Ti}(\text{OsBu})_{5,1}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,8}\text{Ti}(\text{OsBu})_{5,4}(\text{OnBu})_4$
- $\text{Al}_{1,9}\text{Ti}(\text{OsBu})_{5,7}(\text{OnBu})_4$
- $\text{AlTi}_{0,1}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{0,4}$
- $\text{AlTi}_{0,2}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{0,8}$
- $\text{AlTi}_{0,3}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{1,2}$
- $\text{AlTi}_{0,4}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{1,6}$
- $\text{AlTi}_{0,5}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{2,0}$
- $\text{AlTi}_{0,6}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{2,4}$
- $\text{AlTi}_{0,7}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{2,8}$
- $\text{AlTi}_{0,8}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{3,2}$
- $\text{AlTi}_{0,9}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_{3,6}$
- $\text{Al}_2\text{Ti}(\text{OiPr})_{10}$
- $\text{Al}_2\text{Ti}(\text{OnBu})_{10}$
- $\text{Al}_2\text{Ti}(\text{OEH})_{10}$

Ngoài ra, các phức chất thương phẩm ở dưới được dùng:

- Phức chất nhôm-ziricon: $\text{Al}_2\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{10}$
- Phức chất magie-ziricon: $\text{MgZr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$
- Phức chất nhôm-titan: $\text{Al}_2\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{10}$
- Phức chất magie-titan: $\text{MgTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$

Ví dụ 3: Tổng hợp phức chất chelat dị kim loại

Các alcoxít đơn kim $\text{Mg}(\text{OEt})$, $\text{Al}(\text{OiPr})_3$, $\text{Al}(\text{OsBu})_3$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_4$, $\text{Zr}(\text{OnBu})_4$, $\text{Zr}(\text{OnBu})_2(\text{acac})_2$, $\text{Zr}(\text{acac})_4$, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ và $\text{Ti}(\text{EAA})_2(\text{OPr}^2\text{Me})_2$ được lấy từ hãng Sigma-Aldrich và được dùng ngay khi nhận hoặc được cô dưới áp suất giảm.

Phức chất chelat đơn kim $\text{Mg}(\text{EAA})_2$, $\text{Al}(\text{OsBu})_2(\text{EAA})_2$, $\text{Al}(\text{EAA})_3$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{EAA})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{EEA})_2$, $\text{Al}(\text{OnPr})_2(\text{EEA})_2$, $\text{Al}(\text{OnPr})_2(\text{EPA})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{E}^2\text{EA})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{F.EEA})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{t.EAA})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{C}^4\text{EA})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})(\text{EAA})_3$, $\text{Zr}(\text{OnPr})(\text{EPAA})_3$, $\text{Zr}(\text{EAA})_4.\text{PrOH}$, $\text{Zr}(\text{PAA})_4.\text{PrOH}$, $\text{Zr}(\text{EPAA})_4.\text{EPAA}$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{acac})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{F.acac.F})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{Ph.acac.F})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{Ph.acac.Ph})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{t.acac})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{diPrm})_2$, $\text{Zr}(\text{diPrm})_4$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{Aamid})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{NacNac})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{MA})_2$, $\text{Zr}(\text{OnPr})_2(\text{DBU})_2.\text{PrOH}$ và $\text{Ti}(\text{EAA})_2(\text{OiPr})_2$ được tạo ra theo phương pháp dưới đây:

1 đương lượng phức chất alcoxít đơn kim tương ứng được pha loãng trong toluen. Tiếp đó, 1, 2, 3 hoặc 4 đương lượng phối tử tương ứng được bổ sung vào hỗn hợp trên. Sau đó, dung dịch này được đun nóng lên 140°C để chưng cất tiếp hỗn hợp đồng sôi tạo ra rượu được giải phóng và toluen. Dung môi tồn dư được làm bốc hơi hết.

Các phức chất chelat dị kim loại được điều chế theo ba quy trình tổng hợp khác nhau.

- Quy trình 1: Kết hợp phức chất alcoxít đơn kim với phức chất chelat đơn kim

$\text{AlTi}(\text{EAA})_3(\text{OnBu})_4$ được tạo ra bằng cách trộn 1mol $\text{Al}(\text{EAA})_3$ với 1mol $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$. Hỗn hợp này được khuấy trong 2 giờ ở nhiệt độ trong phòng. Khi sự tan chậm lại, hỗn hợp này được đun nóng lên 65°C .

Các phức chất $\text{AlZr}(\text{EAA})_3(\text{OnPr})_4$, $\text{AlZr}(\text{EAA})_7$, $\text{AlZr}_{0,5}(\text{EAA})_5$, $\text{Al}_2\text{Zr}(\text{EAA})_{10}$, $\text{AlZr}(\text{OsBu})_3(\text{OnPr})_4(\text{diPrm})_2$, $\text{MgZr}(\text{EAA})_6$ và $\text{MgTi}(\text{EAA})_4(\text{OiPr})_2$ được tạo ra theo cùng cách với các phức chất nguyên liệu tương ứng theo các tỷ lệ tương ứng.

- Quy trình 2: Trao đổi phối tử

AlZr(EAA)_7 được tạo ra từ 4g AlZr(OnBu)_7 đã được pha loãng trong 15mL toluen. Sau đó, 7 đương lượng ethyl axetoaxetonat được bổ sung vào hỗn hợp trên, nó được đun nóng lên 130°C . Hỗn hợp đồng sôi tạo ra butanol được giải phóng và toluen mà sau đó nó được chưng cất và dung môi tồn dư được làm bốc hơi hết.

- Quy trình 3: Tổng hợp một giai đoạn

$\text{AlZr(EAA)}_3(\text{OnPr})_4$, $\text{AlZr(EAA)}_3(\text{OnBu})_4$, $\text{AlZr(OiPr)}_5(\text{PAA})_2$, $\text{AlTi(EAA)}_3(\text{OnBu})_4$ và $\text{AlTi(PAA)}_2(\text{OiPr})_5$ và $\text{Al}_2\text{Zr(EAA)}_6(\text{OnPr})_4$ được tổng hợp trong phản ứng một giai đoạn. Để thực hiện việc đó, 2 hoặc 3 đương lượng của ethyl axetoaxetonat hoặc của propyl axetoaxetonat được bổ sung vào một đương lượng của Zr(OnBu)_4 , Ti(OnBu)_4 hoặc Al(OiPr)_3 . Hỗn hợp này ngay lập tức được đun nóng lên 70°C cho đến khi hỗn hợp đồng nhất được tạo ra, hỗn hợp này được cô dưới áp suất giảm để giải phóng n-butanol hoặc isopropanol. Tiếp theo, một đương lượng của Al(OiPr)_3 , Zr(OnBu)_4 , Ti(OnBu)_4 hoặc Zr(OnPr)_4 được bổ sung trực tiếp vào và, sau khi khuấy trong 2 giờ ở nhiệt độ trong phòng, các phức chất dị kim loại được mong muốn được tạo ra dưới dạng dầu màu vàng nhạt.

Ví dụ 4: Đặc tính xúc tác của các phức chất dị kim loại

Nhằm thử nghiệm đặc tính xúc tác của các phức chất kim loại, các chế phẩm dạng bùn sệt được tạo ra. Để thực hiện việc đó, 3464g dầu α,ω -hydroxy-polydimethylsiloxan có độ nhớt 20000 mPa.giây được trộn với 120g vinyltrimetoxysilan (VTMO). Sau đó, 16g lithi hydroxit đã được pha loãng tới nồng độ 0,4% khối lượng trong metanol được bổ sung vào hỗn hợp đã được tạo ra trên. Sau khi khuấy trong 5 phút, 400g silic oxit được tạo khối AE55 được bổ sung vào. Hỗn hợp này được cô dưới áp suất giảm và sau đó được lưu trữ trong hộp kín cách ly với hơi ẩm.

Với mỗi thử nghiệm, 25g bùn sệt này được trộn với một lượng chất xúc tác nhờ sử dụng máy trộn quay (hai lần 20 giây ở tốc độ 2000 vòng/phút). Sau đó, hoạt tính xúc tác của mỗi chế phẩm được đánh giá bằng cách xét đến một vài số đo trong các điều kiện độ ẩm và nhiệt độ không đổi (23°C ở 50%):

- Thời gian tạo lớp mặt (SFT: skin-forming time): khoảng thời gian tới lúc thấy có liên kết ngang bề mặt. Việc này được tiến hành với việc dính trên gỗ sồi một màng mỏng dày 2mm.

- Độ cứng (Shore A): nó phản ánh sự hình thành của mạng liên kết ba chiều. Một mặt nó được đo với sự xếp chồng 3 mẫu dày 2mm, và mặt khác nó được đo với mẫu dày 6mm, theo thời gian tăng dần (5 giờ, 1 ngày và 7 ngày). Với mẫu dày 6mm, hai số đo được lấy: “>” tương ứng với độ cứng ở phần trên của mảnh và “<” tương ứng với độ cứng ở phần dưới của mẫu hoặc giới hạn một phần của nó. “NC” chỉ việc không có liên kết ngang, “NS” chỉ việc lớp màng không dễ bong, “S” chỉ việc lớp màng dễ bong và “T” chỉ việc lớp màng dính. Các chữ viết tắt này được dùng khi độ cứng nhỏ hơn 5.

Các dữ liệu không xác định được ký hiệu “n.d.”.

Các thử nghiệm được tiến hành với các chất xúc tác dị kim loại theo sáng chế và với các chất xúc tác đã biết:

- Đibutyl thiếc đilaurat (DBTDL)
- Tetrabutoxytitan $Ti(OnBu)_4$
- Tri(sec-butoxy)nhôm $Al(OsBu)_3$
- Tetrapropoxyzircon $Zr(OnPr)_4$

Các kết quả đối với các chất xúc tác loại alcoxit theo lượng đẳng mol được đưa ra trong Bảng 1 ở dưới.

Bảng 1

	Các chất xúc tác	mmol /OH	% khối lượng	TFP	DSA 5 giờ	DSA 1 ngày	DSA 7 ngày
				2mm	3 x 2mm		6mm < >
Các chất xúc tác tham chiếu	DLDBE	2,1	2,7%	8 phút	S	26	33 30
	$Ti(OnBu)_4$	2,1	1,4%	15 phút	20	29	30 25
	$Al(OsBu)_3$	2,1	1,0%	NC	NC	NC	NC
	$Zr(OnPr)_4$	2,1	1,4%	n.d.	NS	NS	18 19
Ví dụ 1	$AlZr(OsBu)_3(OBu)_4$	2,1	2,6%	n.d.	26	27	30 25
Ví dụ 2	$Al_{1,4}Zr(OsBu)_{4,2}(OnBu)_4$	2,1	2,9%	5 phút	10	23	30 25
Ví dụ 3	$Al_2Zr(OC_4H_9)_{10}$	2,1	3,3%	5 phút	19	29	29 24
Ví dụ 4	$AlTi(OsBu)_3(OnBu)_4$	2,1	2,5%	n.d.	28	33	33 28
Ví dụ 5	$Al_{0,5}Ti(OsBu)_{1,5}(OnBu)_4$	2,1	1,9%	8 phút	22	28	32 26
Ví dụ 6	$Al_2Ti(OC_4H_9)_{10}$	2,1	3,2%	10 phút	25	28	31 26

Ví dụ 7	$\text{AlTi}_{0,2}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_0$ 8	2,1	1,3%	8 phút	14	29	30 28
---------	--	-----	------	--------	----	----	-------

Các kết quả đối với các chất xúc tác loại chelat hỗn hợp theo lượng đẳng mol được đưa ra trong Bảng 2.

Bảng 2

	Các chất xúc tác	mmol/ OH	% khối lượng g	TFP	DSA 5 giờ	DSA 1 ngày	DSA 7 ngày
				2mm	3 x 2mm		6mm < >
Các chất xúc tác tham chiếu	DLDBE	2,1	2,7%	8 phút	S	26	33 30
	$\text{Ti}(\text{OnBu})_4$	2,1	1,4%	15 phút	20	29	30 25
	$\text{Al}(\text{OsBu})_3$	2,1	1,0%	NC	NC	NC	NC
	$\text{Zr}(\text{OnPr})_4$	2,1	1,4%	n.d.	NS	NS	18 19
Ví dụ 8	$\text{AlZr}(\text{EAA})_7$	2,1	4,3%	6 phút	25	31	31 29
Ví dụ 9	$\text{AlZr}(\text{OsBu})_2(\text{OnPr})_4(\text{diPrm})_2$	2,1	3,7%	10 phút	16	29	30 26
Ví dụ 10	$\text{AlTi}(\text{OiPr})_5(\text{PAA})_2$	2,1	2,0%	6 phút	26	26	32 24

Các phức chất dị kim loại nhanh chóng, dưới 15 phút, làm cho các thể đàn hồi cứng ngay giống như với các chất xúc tác tham chiếu như dibutyl thiếc đilaurat (DBTDL) và tetrabutoxytitan $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$.

Ví dụ 5: So sánh các phức chất đơn kim/dị kim loại

Hoạt tính xúc tác của các phức chất dị kim loại theo sáng chế được so sánh với hoạt tính xúc tác của hỗn hợp các phức chất đơn kim.

Để thực hiện việc đó, bùn sệt được tạo ra như được mô tả ở Ví dụ 4, và sau đó một mặt được trộn với phức chất dị kim loại theo sáng chế, và mặt khác được trộn với hỗn hợp tạo tại chỗ tương ứng của hai phức chất đơn kim.

Các kết quả được đưa ra trong Bảng 3.

Bảng 3

	Các chất xúc tác	mmol / OH	% khối lượng	TFP	DSA 5 giờ	DSA 1 ngày	DSA 7 ngày
				2mm	3 x 2mm		6mm < >

Ví dụ 11	$\text{AlZr}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_4$	1,6	2,0%	8 phút	3	13	26 20
Ví dụ so sánh	$\text{Al}(\text{OsBu})_3$	1,6	1,2%	12 phút	5	7	20 15
	$\text{Zr}(\text{OnBu})_4$	1,6	0,8%				
Ví dụ 12	$\text{AlTi}(\text{OsBu})_3(\text{OnBu})_4$	1,7	2,0%	10 phút	17	27	31 25
Ví dụ so sánh	$\text{Al}(\text{OsBu})_3$	1,7	1,2%	7 phút	16	27	30 22
	$\text{Ti}(\text{OnBu})_4$	1,7	0,8%				
Ví dụ 13	$\text{AlZr}(\text{EAA})_3(\text{OnPr})_4$	1,3	2,0%	8 phút	14	27	32 27
Ví dụ so sánh	$\text{Al}(\text{EAA})_3$	1,3	1,1%	24 phút	NS	NS	17 15
	$\text{Zr}(\text{OnPr})_4$	1,3	0,9%				
Ví dụ 14	$\text{AlTi}(\text{EAA})_3(\text{OnBu})_4$	1,3	2,0%	7 phút	21	29	34 28
Ví dụ so sánh	$\text{Al}(\text{EAA})_3$	1,3	1,1%	20 phút	5	20	29 26
	$\text{Ti}(\text{OnBu})_4$	1,3	0,9%				

Hoạt tính phản ứng tốt hơn đã được nhận thấy đối với các chất xúc tác dị kim loại đã được tạo ra trước so với các alcoxít đơn kim được bổ sung tại chỗ trong thử nghiệm này. Điều được tin là, trong lúc tiếp xúc tại chỗ của các phức chất, không thể có phản ứng kết hợp của các phức chất do chúng có mặt trong môi trường rất loãng. Sự khác nhau về độ cứng cũng được giải thích bởi sự hình thành của các loại mới dẫn đến có hoạt tính phản ứng mới so với các loại phức chất đơn kim. Do vậy, cần phải tạo ra trước phức chất dị kim loại trước khi bổ sung nó vào chế phẩm silicon.

Điều cũng đã thấy là chế phẩm chứa chất xúc tác trên cơ sở zircon, đặc biệt là các phức chất Al-Zr, vẫn giữ nguyên tính trong mờ ngay cả khi tăng tốc lão hóa (màng 2mm được để ở 100°C trong 7 ngày).

Điều cũng đáng lưu ý là chế phẩm chứa chất xúc tác chelat dị kim loại là bền hơn sau khi tăng tốc lão hóa (các hộp chứa được để trong 3 tuần ở 50°C) so với chế phẩm chứa chất xúc tác alcoxít dị kim loại.

Ví dụ 6: Đánh giá hiệu quả của chất tăng cường bám dính

Bùn sệt được tạo ra như được mô tả ở Ví dụ 4 có thêm 1% khối lượng amino silan (3-(2-aminoethylamino)propyldimoxymetylsilan) thường được dùng làm chất tăng cường bám dính. Bùn sệt này được trộn với chất xúc tác và hoạt tính xúc tác của mỗi chế phẩm sau đó được đánh giá như ở Ví dụ 3.

Các kết quả của các thử nghiệm về các chất xúc tác alcoxít với sự có mặt của chất tăng cường bám dính được đưa ra trong Bảng 4.

Bảng 4

	Các chất xúc tác	mmol/ OH	% khối lượng	TFP	DSA 5 giờ	DSA 1 ngày	DSA 7 ngày
				2mm	3 x 2mm		6mm < >
Các chất xúc tác tham chiếu	DLDBE	0,7	0,9%	5 phút	25	29	31 29
	Ti(OnBu) ₄	2,1	1,4%	20 phút	NC	NC	NC
	Al(OsBu) ₃	2,1	1,0%	25 phút	NC	NC	NC
	Zr(OnPr) ₄	2,1	1,4%	20 phút	NC	NC	NC
Ví dụ 15	AlZr(OsBu) ₃ (OnBu) ₄	2,1	2,6%	n.d.	8	9	13 28
Ví dụ so sánh	Al(OsBu) ₃	2,1	1,0%	10 phút	T	S	S
	Zr(OnBu) ₄	2,1	1,6%				
Ví dụ 16	Al ₂ Zr(OC ₄ H ₉) ₁₀	2,1	3,3%	25 phút	n.d.	26	32 28
Ví dụ 17	AlTi(OsBu) ₃ (OnBu) ₄	2,1	2,4%	n.d.	T	9	C 19
Ví dụ so sánh	Al(OsBu) ₃	2,1	1,4%	6 phút	T	3	6 21
	Ti(OnBu) ₄	2,1	1,0%				
Ví dụ 18	Al ₂ Ti(OEH) ₁₀	2,1	5,9%	n.d.	n.d.	22	36 31
Ví dụ so sánh	Al(OEH) ₃	4,2	3,5%	20 phút	T	T	T
	Ti(OEH) ₄	2,1	2,4%				
Ví dụ 19	Al ₂ Ti(OC ₄ H ₉) ₁₀	2,1	3,2%	20 phút	n.d.	19	31 31

Các kết quả của các thử nghiệm các chất xúc tác hỗn hợp chelat với sự có mặt của chất tăng cường bám dính được thể hiện trong Bảng 5.

Bảng 5

	Các chất xúc tác	mmol/ OH	% khối lượng	TFP	DSA 5 giờ	DSA 1 ngày	DSA 7 ngày
				2mm	3 x 2mm		6mm < >
Các chất xúc tác tham chiếu	DLDBE	0,7	0,9%	5 phút	25	29	31 29
	Ti(OiPr) ₂ (EAA) ₂	1,8	1,5%	20 phút	S	15c	28 25
	Al(EAA) ₃	2,1	1,0%	10 phút	T	S	T
Ví dụ 20	AlZr(EAA) ₃ (OnPr) ₄	1,3	2,0%	5 phút	T	S	11 23
Ví dụ so sánh	Al(EAA) ₃	1,3	1,1%	17 phút	T	T	T
	Zr(OnPr) ₄	1,3	0,9%				
Ví dụ 21	Al ₂ Zr(EAA) ₆ (OnPr) ₄	1,3	3,0%	12 phút	n.d.	17	30 30
Ví dụ 22	AlTi(EAA) ₃ (OnBu) ₄	1,5	2,0%	5 phút	T	2	16 23
Ví dụ so sánh	Al(EAA) ₃	1,5	1,1%	18 phút	T	S	S
	Ti(OnBu) ₄	1,5	0,9%				

Với sự có mặt của chất tăng cường bám dính, có thể thực hiện quá trình đa trùng ngưng với chất xúc tác thiếc (DLDBE). Mặt khác, sự có mặt của amino silan ức chế hoàn toàn hoạt tính phản ứng của các chất xúc tác không chứa thiếc đã biết.

Các phức chất di kim loại theo sáng chế, không chứa thiếc, có hoạt tính xúc tác ngay cả khi có mặt chất tăng cường bám dính. Điều đã thấy là phản ứng được xúc tác là nhanh hơn khi tỷ lệ mol Al/Zr hoặc Al/Ti bằng 2.

Ví dụ 7: Thử nghiệm độ bám dính

Nhằm thực hiện các thử nghiệm định lượng độ bám dính, mảnh sản phẩm được tạo ra theo công thức đã mô tả ở Ví dụ 4 và từ chất xúc tác thử nghiệm đã được phủ trên kính, bê tông (trên bề mặt nhám) và các đĩa nhôm đã được anot hóa đã được làm sạch và trải từ trước. Sau khoảng thời gian tạo liên kết ngang 7 ngày (ở 23°C và 50% RH), việc bóc thử công được thực hiện sau khi bắt đầu có sự tách rời tại bề mặt chung nền mang/mỗi dính. Các kết quả được thể hiện tùy theo bản chất loại phá hủy mảnh sản phẩm:

AR: phá hủy chất dính (mảnh tách ra khỏi nền mang);

AR+: phá hủy cùng với xu hướng dính, nhưng đòi hỏi phải có tác động lực để tách mảnh;

AR++: phá hủy cùng với xu hướng dính, nhưng đòi hỏi phải có tác động lực đáng kể để tách mảnh;

CR: phá hủy dạng dính kết (mảnh vỡ khi tác động một lực rất mạnh, mà không tách khỏi nền mang, thậm chí một phần); trong trường hợp này, độ bám dính với nền mang là tối ưu.

Các kết quả được thể hiện trong Bảng 6.

Bảng 6

	Các chất xúc tác	Độ bám dính với nền mang:		
		Kính	Bê tông	Nhôm
Các chất xúc tác tham chiếu	DLDBE	AR	AR	AR
	Zr(OnPr) ₄	CR	AR	CR
	Ti(OnBu) ₄	AR	AR+	AR+
	Ti(EAA) ₂ (OiPr) ₂	AR	CR	CR
Ví dụ 23	AlZr(OsBu) ₃ (OnBu) ₄	CR	AR	CR
Ví dụ 24	AlTi(OsBu) ₃ (OnBu) ₄	CR	AR	CR

Ví dụ so sánh	$\text{Al}(\text{OsBu})_3 + \text{Ti}(\text{OnBu})_4$	CR	AR	AR+
Ví dụ 25	$\text{AlZr}(\text{EAA})_3(\text{OnPr})_4$	CR	CR	CR
Ví dụ 26	$\text{AlTi}(\text{EAA})_3(\text{OnBu})_4$	CR	CR	CR
Ví dụ so sánh	$\text{Al}(\text{EAA})_3 + \text{Ti}(\text{OnBu})_4$	AR+	CR	AR++

Ziricon alcoxít cho phép có thể tạo ra sự phá hủy dạng dính kết trên kính và nhôm và phá hủy chất dính trên bê tông. Duy nhất chất xúc tác tham chiếu titan chelat tạo ra sự bám dính với ba nền mang này. Không phụ thuộc vào hàm lượng của các chất xúc tác alcoxít, các chất xúc tác trên cơ sở nhôm và ziricon cho sự phá hủy kiểu dính kết trên kính và nhôm và sự phá hủy chất dính trên bê tông. Chất xúc tác chứa các nhóm chelat cho phép có thể tạo ra sự phá hủy dạng dính kết trên cả ba nền mang này. Sự bám dính mất đi khi việc trộn các chất xúc tác đơn kim được thực hiện trong khi bào chế. Sự có mặt của nhóm chelat cho sự bám dính đàn hồi với các nền mang. Do đó, không cần đến việc bổ sung chất tăng cường bám dính như với mẫu so sánh thiếc. Việc tạo ra trước chất xúc tác một lần nữa lại là cần thiết để cho kết quả tối ưu.

Ví dụ 8: Thử nghiệm đo màu

Nhằm thực hiện các thử nghiệm đo màu định lượng, sản phẩm màng mỏng dày 2mm được tạo ra từ chế phẩm ở trên và từ chất xúc tác thử nghiệm. Sau khoảng thời gian tạo liên kết ngang 7 ngày (ở 23°C và 50% RH), độ mờ đục và độ đậm màu vàng của màng mỏng này qua nhìn qua tấm trắng được đánh giá định lượng. Các kết quả định lượng được đưa ra so với các chất xúc tác tham chiếu:

- tương ứng với thể đàn hồi trong suốt và không màu,
- tương ứng với màng mỏng có xu hướng đục,
- + tương ứng với màng mỏng hơi vàng,
- ++ tương ứng với màng mỏng màu vàng.

NH (Not Homogeneous) chỉ thể đàn hồi không đồng nhất, cùng với sự xuất hiện của các mẫu chất xúc tác không tan trong dầu.

Các kết quả được thể hiện trong Bảng 7:

Bảng 7

	Các chất xúc tác	Đo màu	
		Độ mờ đục	Màu vàng
Các chất xúc tác tham chiếu	DLDBE	--	--
	Zr(OnPr) ₄	-	--
	Ti(OnBu) ₄	-	+
	Ti(EAA) ₂ (OiPr) ₂	--	++
Ví dụ 27	AlZr(OsBu) ₃ (OnBu) ₄	--	--
Ví dụ so sánh	Al(OsBu) ₃ + Zr(OnBu) ₄	--	--
Ví dụ 28	AlTi(OsBu) ₃ (OnBu) ₄	--	+
Ví dụ so sánh	Al(OsBu) ₃ + Ti(OnBu) ₄	--	+
Ví dụ 29	AlZr(EAA) ₃ (OnPr) ₄	--	--
Ví dụ so sánh	Al(EAA) ₃ + Zr(OnBu) ₄	NH	NH và -
Ví dụ 30	AlTi(EAA) ₃ (OnBu) ₄	-	++
Ví dụ so sánh	Al(EAA) ₃ + Ti(OnBu) ₄	NH	NH và +

Các màng mỏng chứa chất xúc tác trên cơ sở titan màu hơi vàng hoặc hoàn toàn màu vàng. Các màng được xúc tác bằng các hỗn hợp của các loại đơn kim là không đồng nhất. Mặt khác, thể đàn hồi trên cơ sở nhôm và zircon là hoàn toàn mờ.

Ví dụ 9: Tạo lớp phủ ngoài chống đóng bám theo sáng chế

Tấm thép kim loại đã được đánh bóng và tẩy dầu mỡ được phủ lớp phủ lót epoxy (được chuẩn bị từ SigmaShield 610[®] do hãng Sigma Coatings bán) dày khoảng 50 µm. Sau 72 giờ làm khô ở nhiệt độ trong phòng, lớp phủ liên kết tăng cường bám dính (được chuẩn bị từ SigmaGlide 790[®] do hãng Sigma Coatings bán) dày khoảng 150 µm được phủ. Sau 48 giờ làm khô ở nhiệt độ trong phòng, lớp phủ dày khoảng 150 µm làm lớp phủ ngoài được điều chế nhờ sử dụng mỗi chế phẩm được thử nghiệm được mô tả ở Ví dụ 4 được phủ cùng với các chất xúc tác dưới đây:

Ví dụ 1	AlZr(OsBu) ₃ (Obu) ₄
Ví dụ 2	Al _{1,4} Zr(OsBu) _{4,2} (OnBu) ₄
Ví dụ 3	Al ₂ Zr(OC ₄ H ₉) ₁₀
Ví dụ 4	AlTi(OsBu) ₃ (OnBu) ₄
Ví dụ 5	Al _{0,5} Ti(OsBu) _{1,5} (OnBu) ₄
Ví dụ 6	Al ₂ Ti(OC ₄ H ₉) ₁₀
Ví dụ 7	AlTi _{0,2} (OsBu) ₃ (OnBu) _{0,8}

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

Sau khi rửa kỹ bằng nước, điểm đánh giá chống đóng bám là 100 đối với tất cả các chế phẩm được thử nghiệm, điều này chứng tỏ rằng hoàn toàn không có sinh vật nào bám trên tấm đã được phủ này.

Tấm kim loại chống đóng bám được xử lý trước bằng lớp phủ lót epoxy và “lớp phủ liên kết” tăng cường bám dính (được chuẩn bị từ các sản phẩm Sigmaglide 790 do hãng Sigma Coatings bán) được phủ với độ dày 250 μm . Sau khi để lớp phủ hóa rắn ở nhiệt độ trong phòng, tấm này được ngâm trong nước biển và được thử nghiệm sau 14 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 bám 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 nước biển, vật phẩm này bao gồm:

- a) nền mang (1),
- b) ít nhất một lớp phủ tăng cường bám dính (3) phủ trên nền mang (1), và
- c) ít nhất một lớp phủ chống đóng bám (4) phủ trên lớp phủ tăng cường bám dính (3),

vật phẩm này, khác biệt ở chỗ, lớp phủ chống đóng bám (4) được tạo ra sau khi phủ và đóng rắn khi tiếp xúc với hơi ẩm từ không khí của thành phần X bao gồm:

(i) ít nhất một hợp chất silic hữu cơ A' bao gồm ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống nhau hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol có công thức =SiOH ,

(ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang B', và

(iii) lượng hữu hiệu xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng C mà là một phức chất dị kim loại có công thức hóa học của nó bao gồm:

ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', trong đó M là nguyên tử được chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tử thuộc các cột 2 và 13 của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố và M' là nguyên tử được chọn từ nhóm các nguyên tử thuộc cột 4 của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố, và

ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat.

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) phủ trên nền mang (1) bao gồm ít nhất một sản phẩm chống ăn mòn,
- c) ít nhất một lớp phủ tăng cường bám dính (3) phủ trên lớp phủ lót (2), và
- d) ít nhất một lớp phủ chống đóng bám (4) phủ trên lớp phủ tăng cường bám dính (3),

vật phẩm này, khác biệt ở chỗ, lớp phủ chống đóng bám (4) được tạo ra sau khi phủ và đóng rắn khi tiếp xúc với hơi ẩm từ không khí của thành phần X bao gồm:

(i) ít nhất một hợp chất silic hữu cơ A' có ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống nhau hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol có công thức =SiOH ,

(ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang B', và

(iii) lượng hữu hiệu xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng C mà là một phức chất dị kim loại có công thức hóa học của nó bao gồm:

ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', trong đó M là nguyên tử được chọn từ nhóm các nguyên tử thuộc các cột 2 và 13 của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố và M' là nguyên tử được chọn từ nhóm các nguyên tử thuộc cột 4 của Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố, và

ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat.

3. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, thành phần X bao gồm:

(i) ít nhất một hợp chất silic hữu cơ A' có ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống nhau hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol có công thức =SiOH ,

(ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang B', và

(iii) lượng hữu hiệu xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng C mà là một phức chất dị kim loại có công thức hóa học của nó bao gồm:

ít nhất hai nguyên tử kim loại khác nhau M và M', trong đó M là nguyên tử magie hoặc nhôm và M' là nguyên tử titan hoặc zircon, và

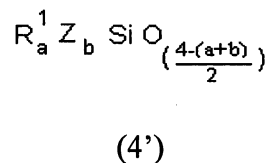
ít nhất một phối tử alcoxit hoặc phối tử chelat.

4. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, chất xúc tác đa trùng ngưng C được chọn từ nhóm bao gồm: $\text{AlZr(Obu)}_4(\text{OsBu})_3$, $\text{Al}_2\text{Zr(OnBu)}_4(\text{OsBu})_6$, $\text{AlZr}_2(\text{OnBu})_{11}$, $\text{AlTi(OsBu)}_3(\text{OnBu})_4$ và $\text{Al}_2\text{Ti(OnBu)}_{10}$.

5. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó chất xúc tác đa trùng ngưng C được chọn từ nhóm bao gồm: $\text{AlZr(EAA)}_3(\text{OnPr})_4$, $\text{Al}_2\text{Zr(EAA)}_3(\text{OnPr})_4$, AlZr(EAA)_7 , $\text{Al}_2\text{Zr(EAA)}_{10}$ và $\text{AlTi(EAA)}_3(\text{OnBu})_4$.

6. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó hợp chất silic hữu cơ A' là polysiloxan hữu cơ bao gồm:

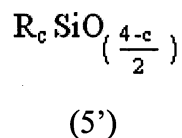
(i) ít nhất hai đơn vị siloxyl có công thức (4') sau:



trong đó:

- R^1 , có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là các gốc trên cơ sở hydrocarbon hóa trị một có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon,
- Z, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ hoặc nhóm hydroxyl và tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm: hydroxyl, alkoxy, alkoxy-alkylen-oxy, amino, amido, axylamino, aminoxy, iminooxy, ketiminooxy, axyloxy, iminooxy, ketiminooxy và enoxy và tốt hơn nữa là Z là nhóm hydroxyl,
- a bằng 0, 1 hoặc 2, b bằng 1, 2 hoặc 3, và tổng $a + b$ bằng 1, 2 hoặc 3,

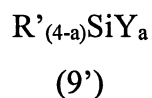
(ii) và tùy ý, một hoặc nhiều đơn vị siloxyl có công thức (5') sau:



trong đó:

- R, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là các gốc trên cơ sở hydrocarbon hóa trị một có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, 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.

7. Vật phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất tạo liên kết ngang B' là hợp chất silic, 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' có công thức (9') sau:



trong công thức này:

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

8. Vật phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, thành phần X bao gồm:

(i) ít nhất một hợp chất silic hữu cơ A' có ít nhất hai nhóm dễ thủy phân và dễ ngưng tụ giống nhau hoặc khác nhau, hoặc ít nhất hai nhóm chức silanol có công thức =SiOH ,

(ii) ít nhất một chất tạo liên kết ngang B',

(iii) lượng hữu hiệu xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng C như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5,

(iv) ít nhất một hợp chất L' tiết ra trên bề mặt của lớp phủ chống đóng bám khi mạng liên kết đàn hồi được tạo thành, nhờ 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 silic vô cơ, hữu cơ và/hoặc chất độn không silic F',

(vii) tùy ý, ít nhất một chất màu, chất nền tạo màu hoặc chất tạo màu H', và

(viii) tùy ý, ít nhất một dung môi K'.

9. Quy trình phủ lớp phủ chống đóng bám (4) trên nền mang (1) được dự định để dùng trong môi trường nước, quy trình này bao gồm các bước:

a) tùy ý, phủ ít nhất một lớp phủ lót (2) chứa ít nhất một sản phẩm chống ăn mòn lên nền mang (1),

b) phủ lớp phủ tăng cường bám dính (3) lên lớp phủ lót (2) hoặc lên nền mang (1) khi lớp phủ lót (2) không có mặt,

c) đóng rắn lớp phủ tăng cường bám dính (3),

d) phủ lớp phủ chống đóng bám (4) lên lớp phủ tăng cường bám dính (3), và

e) đóng rắn lớp phủ chống đóng bám (4) khi tiếp xúc với hơi ẩm từ không khí,

- quy trình này khác biệt ở chỗ, lớp chống đóng bám (4) và tùy ý, lớp phủ tăng cường bám dính (3) được tạo ra từ thành phần X như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8.