



(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)



1-0028964

(51)^{2020.01} C08F 118/02; C08F 220/32; C09D 5/08; (13) B
C09D 133/14; C09D 4/00; C09D 5/03;
C08F 220/18; C08L 33/06

(21) 1-2016-03069

(22) 25/02/2015

(86) PCT/EP2015/053903 25/02/2015

(87) WO2015/128361 03/09/2015

(30) 61/945523 27/02/2014 US; 14163894.0 08/04/2014 EP

(45) 25/07/2021 400

(43) 26/12/2016 345A

(73) AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V. (NL)

Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, the Netherlands

(72) LARSON, Gary Robert (US); WILHELM, Justin E. (US); CINOMAN, Douglas S. (US).

(74) Công ty TNHH Tư vấn sở hữu trí tuệ Việt (VIET IP CO.,LTD.)

(54) NHỰA ACRYLIC CÓ NHÓM CHỨC EPOXY, CHẾ PHẨM PHỦ DẠNG BỘT VÀ NỀN PHỦ BỘT CHỨA CHÚNG

(57) Sáng chế đề xuất nhựa acrylic có nhóm chức epoxy có T_g trên 85°C và thông số độ tan theo tính toán từ khoảng 9,20 đến khoảng 9,30 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, các chế phẩm phủ dạng bột chứa chúng và nền được phủ chế phẩm phủ dạng bột. Nhựa bao gồm, với tư cách là các monome đồng trùng hợp, một hoặc nhiều monome chưa bão hòa có nhóm chức epoxy với lượng từ khoảng 10 % khối lượng đến khoảng 40 % khối lượng; một hoặc nhiều monome acrylic kỵ nước từ khoảng 10 % khối lượng đến khoảng 20 % khối lượng, và ít nhất một copolyme không ion khác với monome acrylic kỵ nước ii) với lượng từ trên 50 % khối lượng đến khoảng 75 % khối lượng, % khối lượng mỗi monome dựa trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong nhựa.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến nhựa acrylic có nhóm chức epoxy dạng rắn nhiệt và các chế phẩm phủ dạng bột chứa chúng. Khi tạo thành chất phủ dạng bột trong suốt và khi chất phủ đó được phủ lên nền, chẳng hạn như mâm bánh xe ô tô bằng nhôm được chế tạo bằng máy, các chế phẩm phủ dạng bột chứa các nhựa acrylic có nhóm chức epoxy như vậy tạo khả năng chống ăn mòn dạng sợi (filiform corrosion) và chống ăn mòn CASS tuyệt hảo trong khi vẫn duy trì mỹ quan và khả năng chống tác động xuất sắc.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các phần lộ ra của vành bánh xe kim loại có thể bị mài mòn bởi sỏi đá và các mảnh vụn khác từ mặt đường. Cần có một màng cứng và chắc chắn để bảo vệ bề mặt vành bánh xe kim loại. Màng này phải không được xốp và phải có khả năng bám dính cao vào kim loại. Những tính chất này có thể ngăn ngừa sự lan truyền của quá trình ăn mòn ở vùng giữa màng và kim loại. Tuy nhiên, bề ngoài của sự ăn mòn dạng sợi (tức là ăn mòn dưới lớp phủ, bắt đầu tại các khiếm khuyết nhỏ của lớp phủ và từ đó lan tràn), như sự rỗ có thể thấy được của lớp phủ, không cần thiết đối với quá trình ăn mòn dạng sợi. Theo thời gian, độ dày màng so sánh giữa các lớp phủ bột trong suốt bảo vệ acrylic truyền thống và polyeste được tạo thành trên các vành bánh xe nhôm đều có biểu hiện ăn mòn dạng sợi cho dù bề ngoài của các lớp phủ vẫn có thể chấp nhận được.

Chế phẩm phủ trong suốt dùng cho vành bánh xe nhôm thường được phủ trong các công đoạn tiền xử lý bề mặt vành bánh xe với lớp đơn tự ráp (self-assembled monolayer, SAM). Tiền xử lý bề mặt với SAM có thể giữ lại màu sắc tươi sáng và vẻ bề ngoài của nhôm mà không cần kết hợp các hợp chất chứa crom. Tuy nhiên, chế phẩm phủ trong suốt được phủ trong các công đoạn tiền xử lý SAM có thể vẫn không tạo ra độ bền đủ chống ăn mòn dạng sợi. Các chế phẩm phủ trong suốt polyeste được phủ trên các vành bánh xe và trang trí bằng nhôm có thể tạo ra độ bền chống ăn mòn dạng sợi đủ cao nếu lớp phủ trong suốt được phủ thêm lớp phủ dạng lỏng để tạo độ bền hóa học, khả năng chống xước và độ bền thời tiết đủ cao.

Chế phẩm dạng bột acrylic chứa epoxy cũng đã được biết. Các Patent Mỹ số 5,407,707 và 5,663,240, (Simeone, và cộng sự) bộc lộ các chế phẩm phủ dạng bột bao

gồm các polyme acrylat chứa nhóm chức epoxy. Các chế phẩm này có thể tạo vè bề ngoài có thể chấp nhận được khi được phủ lên lớp phủ có màu nhưng lại thiếu độ bền đối với thời tiết. Patent Đức số DE 22 61 392 A1 (Ford Werke AG) bộc lộ các chất bột được tạo thành từ các copolyme glycidyl acrylic dùng cho sản phẩm đúc mềm dẻo. Các chất bột không thích hợp với các lớp phủ và không tạo được sản phẩm đúc bền khi tiếp xúc với thời tiết.

Công bố đơn sáng chế Mỹ số 2007/0078235 A1 (Lu, và cộng sự) bộc lộ các chế phẩm phủ dạng bột bao gồm các copolyme của glycidyl (met)acrylat và caprolacton (met)acrylat. Các chế phẩm phủ dạng bột này không biểu hiện độ bền chống ăn mòn dạng sợi tốt hơn các lớp phủ bột phủ trong suốt acrylic có nhóm chức epoxy.

Patent Mỹ số 7,737,238 đề xuất nhựa phủ dạng bột bao gồm từ 20 đến 55 % khối lượng glycidyl acrylat (GA) hoặc glycidyl metacrylat (GMA), ưu tiên hơn là 25 đến 50 % khối lượng, và từ 3 đến 20 % khối lượng ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm isobutyl metacrylat (IBMA), isobornyl acrylat (IBOA) và isobornyl metacrylat (IBOMA), ưu tiên hơn là 5 đến 15 % khối lượng, và từ 25 đến 65 % khối lượng ít nhất một monome chưa bão hòa etylen có thể đồng trùng hợp, ưu tiên hơn là 30 đến 50 % khối lượng. Các loại nhựa này không biểu lộ nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh cao (ví dụ, T_g trên 85°C) kết hợp với thông số độ tan vượt quá $9,15 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

Patent châu Âu số EP 0566096 đề cập việc điều chế và sử dụng sơn mạ điện catot biểu lộ các khiếm khuyết với sự vắng mặt của copolyme acrylic cation. Tuy nhiên, copolyme này ảnh hưởng bất lợi đến sự bám dính của sơn trừ khi copolyme có chỉ số hydroxyl trên 40.

Theo đó, vẫn có nhu cầu đối với nhựa acrylic có nhóm chức epoxy thích hợp với các chế phẩm phủ dạng bột có thể tạo ra các lớp phủ dạng bột chống ăn mòn dạng sợi và CASS cho nền bằng nhôm, hợp kim hoặc kim loại đúc mà không làm tổn hại đến độ nhẵn, độ trong của lớp phủ dạng bột, hoặc độ ổn định và khả năng chịu va đập của chế phẩm phủ dạng bột, đặc biệt là các lớp phủ dạng bột dùng cho vành bánh xe và đồ trang trí xe hơi bằng nhôm hoặc hợp kim đúc được xử lý trước với, ví dụ như, các công đoạn tiền xử lý không có crom hóa trị sáu.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các phương án theo bản mô tả này tập trung vào nhựa acrylic có nhóm chức epoxy gồm, với chức năng là các monome được đồng trùng hợp (copolyme hóa), một

hoặc nhiều monome chưa bão hòa có nhóm chức epoxy từ khoảng 10 phần trăm tính theo khối lượng (% khối lượng) đến khoảng 40 % khối lượng, một hoặc nhiều monome acrylic kỵ nước từ khoảng 10 % khối lượng đến khoảng 20 % khối lượng, và ít nhất một comonome không ion khác với monome acrylic kỵ nước từ trên 50 % khối lượng đến khoảng 75 % khối lượng, % khối lượng của mỗi monome tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong nhựa. Nhựa còn có T_g trên 85 độ C ($^{\circ}\text{C}$) và thông số độ tan theo tính toán từ khoảng 9,20 đến khoảng 9,30 (cal/cm^3)^{1/2}.

Một số phương án của nhựa acrylic có nhóm chức epoxy có thể được đưa vào chế phẩm phủ dạng bột. Ví dụ, chế phẩm phủ dạng bột thích hợp để phủ các bề mặt kim loại trần hoặc chưa xử lý có thể bao gồm nhựa acrylic có nhóm chức epoxy và một hoặc nhiều các chất liên kết ngang dùng cho nhựa. Các chế phẩm dạng bột như vậy có thể được dùng để bảo vệ bề mặt kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn hoặc mài mòn. Ví dụ, các chế phẩm phủ dạng bột bao gồm nhựa acrylic có nhóm chức epoxy theo sáng chế có thể được dùng để phủ nền nhôm hoặc hợp kim nhôm đúc hoặc dập, như vành hoặc nắp bánh xe.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án của nhựa acrylic có nhóm chức epoxy có thể tạo ra độ bền cải thiện đối với sự ăn mòn dạng sợi và CASS và được dùng cho các chế phẩm phủ dạng bột tạo lớp phủ trong suốt hoặc màu trong suốt được mô tả ở đây. Nhựa acrylic có nhóm chức epoxy có thể bao gồm, dưới dạng các monome được đồng trùng hợp, i) một hoặc nhiều monome chưa bão hòa có nhóm chức epoxy, ví dụ như glycidyl (met)acrylat, từ khoảng 10 đến khoảng 40 % khối lượng; ii) một hoặc nhiều monome acrylic kỵ nước từ khoảng 10 % khối lượng đến khoảng 20 % khối lượng và iii) một hoặc nhiều monome chưa bão hòa etylen khác với monome acrylic kỵ nước ii) từ 51 % khối lượng đến khoảng 75 % khối lượng. Các nhựa có nhóm chức epoxy có T_g trên 85 $^{\circ}\text{C}$, chỉ số hydroxyl bằng 0, và thông số độ tan theo tính toán từ khoảng 9,20 đến khoảng 9,30 (cal/cm^3)^{1/2}. Trong một số phương án, nhựa acrylic có nhóm chức epoxy có thể có thêm monome thơm vinyl iv) với lượng khoảng 12 % khối lượng hoặc thấp hơn, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong nhựa acrylic có nhóm chức epoxy. Các nhựa acrylic có nhóm chức epoxy như vậy cải thiện độ bền chống ăn mòn dạng sợi và CASS của các chế phẩm phủ dạng bột tạo lớp phủ trong suốt hoặc lớp phủ có màu trong suốt. Hơn nữa, các chế phẩm phủ dạng bột bao gồm

nhựa không thể hiện vi kết cấu bề mặt thô hoặc vẻ ngoài “sần vỏ cam” là đặc trưng của các nhựa khác có T_g bằng 85°C hoặc cao hơn.

Các phương án của nhựa acrylic có nhóm chức epoxy được mô tả ở đây có thể được đưa vào các chế phẩm phủ dạng bột. Các chế phẩm phủ dạng bột có thể được phủ lên nền kim loại, bất kể là có xử lý trước, phủ trước hoặc trần. Ví dụ, các phương án của chế phẩm phủ dạng bột được nêu ra ở đây có thể được phủ lên nền hợp kim đúc hoặc nhôm. Các nền như vậy có thể được làm sạch và xử lý trước với kẽm phosphat, sắt phosphat, hoặc các biện pháp tiền xử lý thích hợp khác. Các nền thích hợp bao gồm các vành bánh xe nhôm và nắp bánh xe. Một số phương án của các chế phẩm phủ dạng bột như vậy có thể bao gồm một hoặc nhiều chất bổ trợ được chọn từ hạt siêu mịn vi kỵ nước, chất tăng cường kết dính, chất tăng độ bền ánh sáng, và chất hấp thu tia cực tím (UV).

Trong một số phương án, chế phẩm phủ dạng bột có thể gồm nhựa acrylic có nhóm chức epoxy, hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều nhựa, và một hoặc nhiều chất liên kết ngang. Các hỗn hợp nhựa có thể bao gồm nhựa acrylic có nhóm chức epoxy và một hoặc nhiều nhựa thứ hai. Ví dụ không giới hạn về nhựa thứ hai gồm nhựa acrylic có nhóm chức epoxy thứ hai, sản phẩm đồng trùng hợp của một hoặc nhiều monome có nhóm chức axit cacboxylic và một hoặc nhiều comonome không ion, sản phẩm đồng trùng hợp của một hoặc nhiều monome có nhóm chức axit phosphoric và một hoặc nhiều comonome không ion, và các hỗn hợp hoặc tổ hợp của chúng. Trong một số phương án, nhựa thứ hai ưu tiên hơn là hầu như không có monome acrylic kỵ nước được đồng trùng hợp (ii); ví dụ như monome acrylic kỵ nước ii) gồm các monome đồng trùng hợp trong copolyme với lượng khoảng 2,0 % khối lượng hoặc thấp hơn, tính trên tổng khối lượng. Trong một số phương án, chế phẩm phủ dạng bột có thể bao gồm một hoặc nhiều chất tăng cường kết dính, như nhựa epoxy.

Trong một số phương án, nhựa acrylic có nhóm chức epoxy ưu tiên hơn là gồm hỗn hợp của một hoặc nhiều nhựa acrylic có nhóm chức epoxy cơ bản là không có monome thơm vinyl được đồng trùng hợp (iv), và một hoặc nhiều nhựa thứ hai gồm sản phẩm đồng trùng hợp của một hoặc nhiều monome thơm vinyl (iv) với lượng 30 % khối lượng hoặc thấp hơn, ví dụ như styren hoặc vinyl toluen, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong (các) copolyme thứ hai.

Trong phương án khác, nhựa acrylic có nhóm chức epoxy ưu tiên hơn là gồm nhựa acrylic có nhóm chức epoxy và một hoặc nhiều nhựa acrylic có nhóm chức epoxy thứ hai hầu như không có monome acrylic kỵ nước được đồng trùng hợp (ii), trong đó tổng lượng monome acrylic kỵ nước được đồng trùng hợp (ii) nằm trong phạm vi từ 10 % khối lượng đến 20 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng các monome được đồng trùng hợp trong nhựa acrylic có nhóm chức epoxy. Trong một phương án, nhựa acrylic có nhóm chức epoxy thứ hai ưu tiên hơn là có thêm đồng trùng hợp một hoặc nhiều monome thơm vinyl đồng trùng hợp iv) với lượng đến 30 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng các monome được đồng trùng hợp trong nhựa acrylic có nhóm chức epoxy.

Trong một số phương án, một hoặc nhiều các chất liên kết ngang có thể gồm axit, anhydrit đicacboxylic hữu cơ, hoặc sản phẩm cộng của chúng với polyeste hoặc polyisoxyanat.

Các phương án của nhựa acrylic có nhóm chức epoxy được mô tả ở đây có thể được sử dụng để sản xuất chế phẩm phủ dạng bột trong suốt hoặc có màu có độ bền chống ăn mòn dạng sợi và CASS trên nền nhôm hoặc hợp kim dúc, như nền vành bánh xe, bằng cách sử dụng các kỹ thuật phủ thông thường đã biết. Các chế phẩm phủ dạng bột giúp độ bền chống ăn mòn dạng sợi và CASS tăng, cùng với bề ngoài tuyệt hảo, màu sắc tốt và độ bền chống kết khối tuyệt hảo. Các chế phẩm phủ dạng bột được mô tả ở đây tạo các lớp phủ chống ăn mòn dạng sợi và CASS được dùng để phủ bề mặt nền bằng sắt, thép, hợp kim magiê và đồng thau.

Các chế phẩm phủ dạng bột được mô tả ở đây gồm nhựa acrylic có nhóm chức epoxy bao gồm copolyme hoặc hỗn hợp copolyme gồm i) một hoặc nhiều monome chưa bão hòa có nhóm chức epoxy, ví dụ như glyxiđyl (met)acrylat với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến khoảng 40 % khối lượng; ii) một hoặc nhiều monome acrylic kỵ nước với lượng nằm trong khoảng từ 10 % khối lượng đến khoảng 20 % khối lượng, và iii) phần còn lại là một hoặc nhiều comonome không ion khác với monome acrylic kỵ nước ii), tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong thành phần copolyme acrylic có nhóm chức epoxy. Thành phần copolyme acrylic có nhóm chức epoxy có thể có thêm monome thơm vinyl được đồng trùng hợp iv) với lượng khoảng 3 % khối lượng hoặc hơn, hoặc 12 % khối lượng hoặc thấp hơn hoặc, ưu tiên

hơn là, 8,5 % khối lượng hoặc thấp hơn, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong thành phần copolyme acrylic có nhóm chức epoxy.

Để tạo ra các nhựa chứa các hỗn hợp của một hoặc nhiều thành phần nhựa, các nhựa có thể được trộn, ví dụ, tại thời điểm bất kỳ sau khi polyme hóa, hoặc một nhựa có thể được đồng trùng hợp với sự hiện diện của nhựa đã được tạo thành.

Các copolyme thứ hai thích hợp để trộn với copolyme acrylic có nhóm chức epoxy có thể được chọn từ các copolyme acrylic có nhóm chức epoxy, các copolyme vinyl có nhóm chức epoxy, các copolyme acrylic có nhóm chức axit cacboxylic, các copolyme vinyl có nhóm chức axit cacboxylic, các copolyme acrylic có nhóm chức axit phosphoric, các copolyme vinyl có nhóm chức axit phosphoric, và các hỗn hợp và tổ hợp của chúng. Lượng của một hoặc nhiều copolyme acrylic thứ hai, tính trên tổng khối lượng các copolyme acrylic trong hỗn hợp, có thể thay đổi trong phạm vi, trong một phương án, từ khoảng 1 đến khoảng 60 % khối lượng, trong phương án khác ưu tiên hơn là, khoảng 10 đến khoảng 50 % khối lượng, hoặc, trong phương án khác ưu tiên hơn nữa là, khoảng 40 % khối lượng hoặc thấp hơn.

Trong các phương án trong đó copolyme acrylic thứ hai gồm sản phẩm đồng trùng hợp của một hoặc nhiều monome có nhóm chức axit cacboxylic và một hoặc nhiều comonome, monome có nhóm chức axit cacboxylic có thể được sử dụng với lượng lên đến khoảng 10 % khối lượng, hoặc, khoảng 0,1 % khối lượng hoặc cao hơn, ưu tiên hơn là, khoảng 5 % khối lượng hoặc thấp hơn, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong copolyme.

Trong các phương án trong đó copolyme acrylic thứ hai gồm sản phẩm đồng trùng hợp của một hoặc nhiều monome có nhóm chức axit phosphoric và một hoặc nhiều comonome, monome có nhóm chức axit phosphoric có thể được sử dụng với lượng lên đến 5 % khối lượng, hoặc, 0,1 % khối lượng hoặc cao hơn, ưu tiên hơn là, hoặc 3 % khối lượng hoặc thấp hơn, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong copolyme.

Trong một phương án, thành phần copolyme acrylic có nhóm chức epoxy gồm hỗn hợp của một hoặc nhiều copolyme acrylic có nhóm chức epoxy với một hoặc nhiều copolyme thứ hai hầu như không có monome acrylic kỵ nước được đồng trùng hợp ii). Ưu tiên hơn là, copolyme thứ hai gồm sản phẩm đồng trùng hợp của i) với một hoặc nhiều monome chưa bão hòa có nhóm chức epoxy với lượng nằm trong khoảng

từ 5 đến 80 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp, và một hoặc nhiều comonome không ion iii).

Trong phương án khác, copolyme acrylic có nhóm chức epoxy gồm một hoặc nhiều copolyme acrylic có nhóm chức epoxy hầu như không có monome thơm vinyl được đồng trùng hợp iv) và một hoặc nhiều copolyme thứ hai. Trong phương án khác, ưu tiên hơn là, copolyme thứ hai gồm monome thơm vinyl được đồng trùng hợp iv) với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 30 % khối lượng, hoặc 25 % khối lượng hoặc thấp hơn, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong copolyme thứ hai.

Các hỗn hợp polyme thích hợp khác có thể gồm, ví dụ, hỗn hợp của một hoặc nhiều copolyme acrylic có nhóm chức epoxy với copolyme thứ hai được chọn từ copolyme acrylic có nhóm chức epoxy hầu như không có monome thơm vinyl được đồng trùng hợp iv), copolyme acrylic có nhóm chức axit cacboxylic hầu như không có monome thơm vinyl được đồng trùng hợp iv), copolyme acrylic có nhóm chức axit phosphoric hầu như không có monome thơm vinyl được đồng trùng hợp iv), và các hỗn hợp của chúng.

Monome chưa bão hòa có nhóm chức epoxy thích hợp i) để sử dụng khi điều chế copolyme acrylic có nhóm chức epoxy bất kỳ có thể gồm, ví dụ, một hoặc nhiều este glycidyl este của axit cacboxylic chưa bão hòa etylen ở vị trí α hoặc β , như axit (met)acrylic, maleic hoặc itaconic, và các ete allyl glycidyl. Ưu tiên hơn là, monome có nhóm chức epoxy được chọn từ các monome glycidyl (met)acrylat có công thức $H_2C=C(R^8)C(O)OR^9$, trong đó R^8 là H hoặc nhóm alkyl thấp hơn và R^9 là phần dư alkylen mạch nhánh hoặc không nhánh với đầu cuối glycidyl chứa từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tức là vòng glycidyl nằm ở đầu xa liên kết chưa bão hòa. Các hợp chất minh họa định nghĩa của công thức (I) là glycidyl acrylat, glycidyl (met)acrylat, và 1,2-epoxybutylacrylat, ưu tiên hơn là, glycidyl (met)acrylat của công thức đó, trong đó R^8 là metyl và R^9 là nhóm glycidyl metylen. Các monome glycidyl (met)acrylat có thể gồm hỗn hợp các monome có công thức I. Glycidyl (met)acrylat, có thể thu được dạng thương mại từ The Dow Chemical Company (Midland, MI) hoặc monome glycidyl (met)acrylat có thể được điều chế trong điều kiện thông thường đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế.

Lượng monome chưa bão hòa có nhóm chức epoxy i) được dùng để thu được nhựa acrylic có nhóm chức epoxy thay đổi trong phạm vi từ khoảng 10 % khối lượng đến khoảng 40 % khối lượng monome chưa bão hòa có nhóm chức epoxy, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong thành phần copolyme acrylic có nhóm chức epoxy. Trong phương án khác, lượng monome chưa bão hòa có nhóm chức epoxy được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 20 % khối lượng đến khoảng 35 % khối lượng, và trong phương án khác từ khoảng 25 % khối lượng đến khoảng 30 % khối lượng. Nếu lượng monome chưa bão hòa có nhóm chức epoxy được sử dụng dưới khoảng 10 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp, chất này không đóng góp đáng kể vào sự cải thiện độ bền dung môi và độ bền cơ. Mặt khác, nếu lượng của chất này vượt quá khoảng 40% khối lượng, không thu được cải thiện hơn nữa về độ bền chống ăn mòn.

Monome acrylic kỵ nước ii) thích hợp có thể gồm, ví dụ, một hoặc nhiều monome được chọn từ isobornyl (met)acrylat, đixyclopentadienyl (met)acrylat, dihydroxyclopentadienyl (met)acrylat, 2-ethylhexyl (met)acrylat, xyclohexyl (met)acrylat, benzyl (met)acrylat, phenyl (met)acrylat, và t-butyl (met)acrylat. Các monome như vậy cải thiện độ bền chống ăn mòn dạng sợi của lớp phủ bền thời tiết trên nhôm, như các vành bánh xe nhôm. Trong một phương án, monome acrylic kỵ nước ưu tiên hơn là được chọn từ các xycloalkyl (met)acrylat hai vòng (bicyclic), như đixyclopentadienyl (met)acrylat và isobornyl (met)acrylat.

Trong một phương án, một hoặc nhiều monome acrylic kỵ nước ii) cũng có thể có độ tan khối trong nước là 3,5 g/L hoặc thấp hơn, và trong phương án khác ưu tiên hơn là, 2,5 g/L hoặc thấp hơn, và chính điều đó tạo thành polyme đồng nhất có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) trong phạm vi từ 50°C đến 175°C, và trong phương án khác ưu tiên hơn là, khoảng 65°C đến khoảng 175°C. Trong một số phương án, monome acrylic kỵ nước ii) có thể hầu như không có các nhóm chức hydroxyl và có số hydroxyl bằng 0.

Lượng monome acrylic kỵ nước ii) dùng để thu được nhựa acrylic có nhóm chức epoxy thay đổi trong phạm vi từ khoảng 5 % khối lượng đến khoảng 25 % khối lượng tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong thành phần copolyme acrylic có nhóm chức epoxy. Trong phương án khác, lượng monome acrylic

ky nước được sử dụng ưu tiên hơn là từ khoảng 10 % khối lượng đến khoảng 20 % khối lượng.

Ví dụ không giới hạn về các comonome không ion iii) gồm một hoặc nhiều monome acrylic, vinyl hoặc alyl không ion, như, ví dụ, một hoặc nhiều monome được chọn từ các este vinyl alkyl (met)acrylat, xycloalkyl (met)acrylat, alkyl aryl (met)acrylat, ete alkyl vinyl, (met)acrylonitril, (met)acrylamit, este dialkyl của điaxit (dibasic acids) chưa bão hòa, polyalkoxylat alkyl (met)acrylat có từ 1 đến 20 nhóm alkoxy, và các hỗn hợp của chúng. Trừ khi được chỉ rõ khác, các comonome không ion gồm các comonome kỵ nước ii) và monome thơm vinyl (iv). Trong một phương án, comonome không ion ưu tiên hơn là có độ tan khối trong nước là 30 g/L hoặc thấp hơn, hoặc, ưu tiên hơn là, 25 g/L hoặc thấp hơn. Trong một số phương án, comonome không ion iii) có thể hầu như không có nhóm hydroxyl và có số hydroxyl là 0.

Trong một số phương án, các comonome không ion iii) có thể được chọn từ xycloalkyl (met)acrylat iii) a), như este từ C_1 đến C_{20} (xyclo)alkyl của axit (met)acrylic, như metyl (met)acrylat, etyl (met)acrylat, n-butyl (met)acrylat, isobutyl (met)acrylat, 2-ethylhexyl (met)acrylat, xyclohexyl acrylat, lauryl (met)acrylat, stearyl (met)acrylat, eicosyl (met)acrylat và xetyl (met)acrylat, cũng như tridecyl (met)acrylat, và các hỗn hợp của chúng. Trong một phương án, các comonome iii) a) ưu tiên hơn là gồm một hoặc nhiều este từ C_1 đến C_8 (xyclo)alkyl của axit (met)acrylic, như butyl (met)acrylat và metyl metacrylat.

Trong một số phương án khác, các nhựa có nhóm chức epoxy có thể có thêm các monome vinyl iv), bao gồm các este alkyl aryl (met)acrylat vinyl và ete alkyl vinyl. Trong một phương án, các monome vinyl ưu tiên hơn là monome thơm vinyl được chọn từ styren, α -metyl styren, α -ethylstyren và styren được thế α -alkyl khác, vinyl toluen, divinyl benzen, este vinyl, ví dụ như vinyl axetat, vinyl ete, alyl ete, rượu alyl, và các hỗn hợp của chúng.

Trong một phương án, lượng comonome vinyl được đồng trùng hợp (iv) được sử dụng thay đổi trong phạm vi từ khoảng 0,5% khối lượng đến khoảng 12 % khối lượng, và trong phương án khác từ khoảng 1 % khối lượng đến khoảng 8% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong thành phần copolyme acrylic có nhóm chức epoxy. Trong phương án khác, lượng comonome vinyl (iv) ưu tiên hơn là từ khoảng 2 % khối lượng đến khoảng 6 % khối lượng.

Các nhựa acrylic có nhóm chức epoxy có T_g theo tính toán trên 85°C , và trong một số phương án chúng có thể có T_g theo tính toán ưu tiên hơn là khoảng 90°C hoặc cao hơn, và trong phương án khác chúng có thể ưu tiên hơn là có T_g theo tính toán từ khoảng 90°C đến khoảng 100°C . Giữ T_g của copolyme acrylic thích hợp bảo đảm độ bền chống đóng khối hoặc độ ổn định bao bì trong khi vẫn giữ được các tính chất về lưu biến và tạo màng đầy đủ.

Các nhựa acrylic có nhóm chức epoxy cũng có thông số độ tan theo tính toán, SP_c , khoảng $9,18 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ hoặc cao hơn. Trong phương án khác, nhựa ưu tiên hơn là có SP_c từ khoảng 9,20 đến khoảng 9,50, và trong phương án khác, từ khoảng 9,23 đến khoảng 9,30. SP_c được định nghĩa như sau:

$$SP_c =$$

$$\left(\frac{W1 \times SP1}{d1} + \frac{W2 \times SP2}{d2} + \frac{W3 \times SP3}{d3} + \dots \right) / \left(\frac{W1}{d1} + \frac{W2}{d2} + \frac{W3}{d3} + \dots \right)$$

trong đó SP_c là thông số độ tan theo tính toán của nhựa; $W1, W2, W3 \dots$ là tỉ số khối lượng của từng monome riêng rẽ; $d1, d2, d3 \dots$ là trọng lượng riêng của từng monome riêng rẽ; và $SP1, SP2, SP3 \dots$ là thông số độ tan của polyme đồng nhất của từng monome riêng rẽ.

Có thể xem thông số độ tan được sử dụng trong các tính toán trên đây, ví dụ, trong phiếu dữ liệu của nhà cung cấp monome hoặc tài liệu đã công bố như “Polymer Handbook” (4th Edition, John Wiley, New York, 1999). Danh sách T_g và SP của monome-polyme đồng nhất của một số monome có thể polyme hóa bằng gốc tự do chọn lọc được đưa vào Bảng 1 sau đây.

Bảng 1

Monome	T_g của polyme đồng nhất, ($^\circ\text{C}$)	Thông số độ tan của polyme đồng nhất, (cal/cm^3) ^{1/2}	Trọng lượng riêng
Butyl acrylat	-56	9,0	0,894
Butyl metacrylat	20	8,8	0,896
Etyl metacrylat	65	9,0	0,914
Glycidyl metacrylat	46	9,45	1,073
n-Octyl metacrylat	20	8,4	0,890

Isobornyl acrylat	94	8,2	0,987
Isobornyl metacrylat	170	8,1	0,979
Iso butyl metacrylat	48	7,2	0,884
Lauryl metacrylat	-65	8,2	0,872
Metyl metacrylat	105	9,5	0,994
Stearyl metacrylat	38	7,8	0,864
Styren	100	8,7	0,9048

Trong một số phương án, các nhựa acrylic có nhóm chức epoxy có thể hầu như không có nhóm chức hydroxyl và có số hydroxyl theo tính toán là 0.

Trong một số phương án các nhựa acrylic có nhóm chức epoxy có thể có giá trị số nhóm chức mỗi phân tử (functionality per molecule, f/M) dưới 14. Trong phương án khác, nhựa ưu tiên hơn là có giá trị f/M từ khoảng 5 đến khoảng 13,5, và trong phương án khác, giá trị f/M từ khoảng 10 đến khoảng 13,5. Giá trị f/M được tính từ M_w/EEW . M_w có thể được xác định bằng phương pháp Sắc ký thẩm gel (GPC). EEW có thể được xác định bằng phương pháp axit axetic /axit pecloric (ASTM D 1652-04) trong đó sử dụng Máy chuẩn độ tự động Metrohm có trang bị bộ 808 Titrand và 805 Dosimat.

Các copolyme acrylic có nhóm chức axit cacboxylic thích hợp để sử dụng trong chế phẩm phủ dạng bột với thành phần copolyme acrylic có nhóm chức epoxy có thể gồm copolyme bất kỳ có khối lượng phân tử trung bình khối nằm trong khoảng từ 1000 đến 30.000, và đương lượng axit cacboxylic từ khoảng 300 đến khoảng 1000, ưu tiên hơn là ít nhất khoảng 500, sản phẩm đồng trùng hợp của một hoặc nhiều monome axit cacboxylic chưa bão hòa etylen α - β với lượng nằm trong khoảng từ 2,5 đến 25 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp và một hoặc nhiều comonome không ion. Ví dụ về các copolyme acrylic có nhóm chức axit cacboxylic thích hợp là JoncrylTM 819 và JoncrylTM 821 của BASF Corporation, Wyandotte, MI.

Các monome axit cacboxylic chưa bão hòa etylen α - β thích hợp để điều chế copolyme acrylic có nhóm chức axit cacboxylic có thể gồm, ví dụ, axit acrylic, axit metacrylic, axit acryloxypropionic, axit crotonic, axit fumaric, các este monoalkyl của

axit fumaric, axit maleic, các este monoalkyl của axit maleic, axit itaconic, các este monoalkyl của axit itaconic và các hỗn hợp của chúng.

Các monome acrylic có nhóm chức axit phosphoric thích hợp để sử dụng trong thành phần copolyme acrylic có nhóm chức epoxy có thể gồm sản phẩm đồng trùng hợp của i) một hoặc nhiều monome axit phosphoric, và một hoặc nhiều comonome không ion với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 % khối lượng, ưu tiên hơn là, 1 đến 5 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp. Copolyme acrylic có nhóm chức axit phosphoric có thể có thêm sản phẩm đồng trùng hợp của một hoặc nhiều monome axit cacboxylic chưa bão hòa etylen α - β với lượng lên đến 10 % khối lượng, ưu tiên hơn là, 1 đến 5 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp. Copolyme acrylic có thể bao gồm các hỗn hợp của một hoặc nhiều copolyme acrylic có nhóm chức axit phosphoric và một hoặc nhiều copolyme acrylic có nhóm chức epoxy.

Monome axit phosphoric thích hợp để điều chế copolyme acrylic có nhóm chức axit phosphoric có thể là monome chưa bão hòa etylen α - β có nhóm axit phosphoric và có thể là dạng axit hoặc muối của nhóm axit phosphoric. Các monome axit phosphoric có thể gồm, ví dụ, các phosphoalkyl (met)acrylat như phosphoetyl (met)acrylat, phosphopropyl (met)acrylat, và phosphobutyl (met)acrylat; các phosphoalkyl crotonat, phosphoalkyl maleat, phosphoalkyl fumarat, phosphodi-alkyl (met)acrylat, phosphodi-alkyl crotonat, vinyl phosphat, và (met)allyl phosphat. Được ưu tiên là phosphoalkyl metacrylat. Các monome axit phosphoric thích hợp khác có thể gồm các monome có nhóm chức dihydro phosphat như allyl phosphat, mono-hoặc diphosphat của bis(hydroxy-metyl) fumarat hoặc itaconat; các monome có nhóm chức phosphonat, bao gồm, ví dụ, axit vinyl phosphonic, axit allyl phosphonic, axit 2-acrylamido-2-methylpropanphosphonic, α -phosphonostyren, axit 2-methylacrylamido-2-methylpropanphosphonic; monome (hydroxy)phosphinylalkyl (met)acrylat chưa bão hòa etylen 1,2; và monome axit phosphoric oligome, như diphosphomonoalkyl (met)acrylat, tức là (met)acryloyloxyalkyl diphosphat, triphosphomonoalkyl (met)acrylat, và metaphosphomonoalkyl (met)acrylat và polyphosphomonoalkyl (met)acrylat.

Các monome acrylic có nhóm chức axit phosphoric thích hợp có thể được điều chế trước hết bằng cách điều chế polyme tiền chất chứa nhóm epoxy cùng phản ứng

thứ nhất ở dạng chờ có thể phản ứng với hợp chất chứa nhóm cùng phản ứng thứ hai và nhóm axit phosphoric. Ví dụ người ta có thể điều chế polyme tiền chất bằng cách sử dụng glycidyl (met)acrylat. Các nhóm cùng phản ứng thứ hai thích hợp trên hợp chất bao gồm nhóm phản ứng thứ hai và nhóm axit phosphoric là amin, hydroxyl, và anhydrit axit phosphoric. Polyme tiền chất có nhóm chức epoxy có thể được cho phản ứng với axit polyphosphoric, hoặc glyphosat để tạo thành copolyme acrylic có nhóm chức axit phosphoric với các nhóm axit phosphoric chờ bên trong.

Các copolyme acrylic thích hợp bất kỳ có thể được tạo thành bởi các phương pháp polyme hóa truyền thống với sự hiện diện của chất khơi mào nhiệt hoặc oxy hóa khử. Quá trình polyme hóa trong dung môi hữu cơ có thể được thực hiện trong trường hợp các copolyme acrylic có nhóm chức epoxy. Trong các trường hợp khác, quá trình polyme hóa trong nhũ tương nước có thể được thực hiện.

Các chế phẩm phủ dạng bột, ngoài nhựa acrylic có nhóm chức epoxy, còn bao gồm một hoặc nhiều các chất liên kết ngang, ưu tiên hơn là chất liên kết ngang dẻo hóa (flexibilizing). Chất liên kết ngang được thêm vào với hệ số tỉ lượng axit: epoxy trong phạm vi từ 0,7 đến 1,3:1 trong copolyme acrylic, ưu tiên hơn là 0,95 đến khoảng 1,05:1; và lượng thích hợp của chất liên kết ngang có thể trong phạm vi từ 5 đến 35 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng chế phẩm phủ dạng bột. Các chất liên kết ngang thích hợp có thể bao gồm chất bất kỳ có phản ứng với các nhóm epoxy mà không khiến lớp phủ sản phẩm biến màu vàng, ví dụ như các di- hoặc polyaxit, anhydrit hoặc dianhydrit. Trong một phương án, các chất liên kết ngang ưu tiên hơn là bao gồm các axit dicarboxylic hữu cơ và các anhydrit của chúng, như axit sebacic, axit adipic, axit azelaic và axit dodecandioic, và các sản phẩm cộng được điều chế từ quá trình este hóa các axit dicarboxylic hữu cơ hoặc các anhydrit với polyester hoặc rượu đa chức. Chất liên kết ngang có thể giúp cải thiện độ bền chống sút mẻ của các lớp phủ được chế tạo từ chế phẩm phủ dạng bột.

Chế phẩm phủ dạng bột có thể có thêm một hoặc nhiều chất tăng cường kết dính gồm nhựa epoxy hoặc hợp chất isoxyanat hoặc tiền polyme bất kỳ có T_g là 40°C hoặc cao hơn, như, ví dụ, nhựa epoxy, nhựa epoxy-phenolic novolac, đime và trime của isophoron diisoxyanat (IPDI), hexametylen diisoxyanat (HMDI) hoặc toluen diisoxyanat, isoxyanat kết khối, như caprolactam IPDI kết khối, và tiền polyme có isoxyanat cuối mạch của diisoxyanat hoặc các đime hoặc trime của chúng với rượu đa

chức hoặc glycol. Chất tăng cường kết dính được ưu tiên là nhựa epoxy bisphenol, ưu tiên hơn là nhựa epoxy bisphenol A hoặc bisphenol F. Lượng thích hợp của chất tăng cường kết dính có thể trong phạm vi từ khoảng 0,1 % khối lượng đến khoảng 10 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm phủ dạng bột, trong phương án khác ưu tiên hơn là 0,2 đến 3 % khối lượng, và trong phương án khác, ưu tiên hơn là từ khoảng 0,1 đến khoảng 1 % khối lượng. Lượng trên khoảng 3 % khối lượng có thể làm tăng các vấn đề về độ bền thời tiết.

Để giúp tăng độ bền chống ăn mòn dạng sợi, chế phẩm phủ dạng bột có thể có thêm một hoặc nhiều hạt siêu hiển vi kỵ nước, như oxit vô cơ, ví dụ như oxit kim loại hoặc silic oxit, và hợp chất cơ silic, ví dụ như polydimethyl siloxan (PDMS), silic oxit khối đã qua xử lý với lượng nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 % khối lượng đến khoảng 1,5 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm phủ dạng bột.

Tùy theo lựa chọn, các silan có thể thủy phân, ví dụ như alkoxysilan, cũng có thể được sử dụng với lượng từ khoảng 0,01 đến khoảng 3 % khối lượng, trong phương án khác ưu tiên hơn là, khoảng 0,01 % khối lượng đến khoảng 0,3 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm phủ dạng bột để ghép các chất độn và bột màu oxit vô cơ vào chất nền phủ. Ví dụ về silan thích hợp bao gồm glycidyl alkoxy silan và amino alkoxy silan, như glycidyl trimethoxy silan.

Các chế phẩm phủ dạng bột có thể có thêm một hoặc nhiều chất tăng độ bền ánh sáng hoặc chất hấp thụ tia cực tím (UV) để giúp tăng khả năng chịu thời tiết. Chất tăng độ bền ánh sáng hoặc chất hấp thụ tia cực tím UV như vậy có thể được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 15 phr, ưu tiên hơn là từ khoảng 0,1 phr đến khoảng 5 phr. Các chất tăng độ bền ánh sáng thích hợp bao gồm, ví dụ, các amin bị cản (hindered amine), như poly(alkanoyl piperidin alcol), ví dụ như oligome của dimethyl succinat với 4-hydroxy tetrametyl piperidin etanol, phenol bị cản, hoặc các tổ hợp của chúng. Các chất hấp thụ tia cực tím thích hợp bao gồm, ví dụ, benzotriazol, axit oxalic diarylamit, và 2-hydroxy benzophenon.

Lượng nhỏ bột màu hữu cơ, như phthaloxyanin, ví dụ như từ khoảng 0,001% khối lượng đến khoảng 0,10 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm phủ dạng bột, ưu tiên hơn là, từ khoảng 0,001 % khối lượng đến khoảng 0,05 % khối lượng, có thể được đưa vào để kiểm soát sự biến màu vàng. Chế phẩm phủ dạng bột có thể có thêm chất làm sáng quang học và/hoặc chất làm láng bề mặt bất kỳ với lượng

nằm trong khoảng từ 0,001 đến 1,0 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm phủ dạng bột; một hoặc nhiều chất làm mờ bề mặt, như các copolyme alkyl (met)acrylat với lượng nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 đến khoảng 10 phr, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm phủ dạng bột; một hoặc nhiều chất sáp với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 phr đến khoảng 6 phr; và các chất phụ gia sau khi trộn như chất trợ dòng chảy khô như silic oxit và nhôm oxit khối với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến khoảng 1,0 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm phủ dạng bột.

Các chế phẩm phủ dạng bột được sản xuất theo các phương pháp truyền thống. Các thành phần có thể được phối trộn, sau đó trộn lẫn kỹ, ví dụ như, pha trộn nóng chảy sao cho không xảy ra sự đóng rắn đáng kể. Sản phẩm trộn nóng chảy có thể được ép đùn, và sau khi ép đùn, được làm nguội nhanh, sau đó là nghiền và, nếu cần, phân loại hạt theo kích thước. Tùy theo lựa chọn, trong phương án khác, các chế phẩm phủ dạng bột có thể được sản xuất bằng cách liên kết các hạt chứa copolyme acrylic với hạt siêu hiển vi kỵ nước để tạo thành các hạt kết tụ.

Các chế phẩm phủ dạng bột có thể được phủ bằng các phương pháp thông thường đã biết. Để sơn phủ tĩnh điện, kích thước hạt trung bình có thể trong phạm vi từ khoảng 5 đến khoảng 200 μm , trong phương án khác ưu tiên hơn là khoảng 25 μm hoặc cao hơn, và khoảng 75 μm hoặc thấp hơn.

Khi đã được phủ, các chất phủ được đóng rắn bằng nhiệt, ví dụ, ở nhiệt độ từ khoảng 90 đến khoảng 250°C trong thời gian từ khoảng 30 giây đến khoảng 90 phút. Nhiệt để đóng rắn bằng nhiệt có thể từ nguồn đối lưu, hồng ngoại (IR) hoặc cận hồng ngoại.

Nền thích hợp có thể bao gồm, ví dụ nhôm, hợp kim đúc, sắt, thép, hợp kim magiê, như hàng điện tử và đồng thau, như phụ kiện khóa và cửa. Nền nhôm có thể bao gồm, ví dụ, hợp kim nhôm silic, hợp kim nhôm lithi, các hợp kim nhôm magiê, nhôm kẽm, nhôm mangan, nhôm nền đồng như nhôm đồng thau, và tương tự. Các hợp kim có thể là đơn, kép hoặc có nhiều hơn hai kim loại.

Trong một phương án, ưu tiên hơn là nền được xử lý trước. Nền nhôm và hợp kim đúc có thể được xử lý trước với, ví dụ, lớp đơn tự ráp của vật liệu hữu cơ phosphoric; ziriconi titanat hoặc ziriconi titanat được biến tính acrylic. Nền sắt và thép có thể được xử lý trước với chất thụ động hóa, như kẽm phosphat hoặc sắt phosphat.

Trong một phương án, nhựa có T_g trên 85°C , và trong phương án khác, ưu tiên hơn là khoảng 90°C hoặc cao hơn, và trong phương án ưu tiên hơn nữa là từ khoảng 90°C đến khoảng 100°C . Giữ T_g của copolyme acrylic thích hợp bảo đảm độ bền chống đóng khối hoặc độ ổn định bao bì trong khi vẫn giữ được các tính chất về lưu biến và tạo màng đầy đủ.

Các ví dụ dưới đây được đưa ra để minh họa các phương án của nhựa acrylic có nhóm chức epoxy và các chế phẩm phủ dạng bột được mô tả ở đây và không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế yêu cầu bảo hộ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ về tổng hợp nhựa

Ví dụ Tổng hợp 1 (Ví dụ đối chứng)

1050 g butyl axetat được nạp vào bình phản ứng thủy tinh đáy tròn 5 L 4 cổ có lắp máy khuấy cơ, bộ ngưng tụ, ống nạp và sục khí nitơ, đầu dò đo nhiệt độ và ống nạp monome/chất khơi mào. Bình được đun nóng dưới bộ ngưng tụ hoàn lưu (ở nhiệt độ khoảng 127°C) trong khí quyển nitơ. Hỗn hợp monome được điều chế bằng cách thêm 441 g butyl metacrylat, 606,2 g glycidyl metacrylat (97% hoạt động), 286,4 g isobornyl metacrylat (88% hoạt động), 735 g metyl metacrylat, 84 g styren và 223,2 g butyl axetat trong bình chứa 5L. Dung dịch chất khơi mào được điều chế bằng cách trộn 138,6 g chất khơi mào TRIGONOX® 21S (tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoat) và 137,6 g butyl axetat. Hỗn hợp monome và hỗn hợp chất khơi mào được gộp vào một bình chứa. Dòng khí nitơ được ngắt ra khỏi bình phản ứng. Hỗn hợp monome và chất khơi mào được nạp vào bình phản ứng trong thời gian 4 giờ. Khi đã nạp xong monome và chất khơi mào, ống nạp được rửa với 48,5 g butyl axetat. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội đến khoảng 115°C và giữ ở nhiệt độ trong thời gian tổng cộng 30 phút. Hỗn hợp gồm 11,5 g TRIGONOX® 21S trong 110 g butyl axetat được thêm vào bình trong thời gian 60 phút. Khi đã thêm xong dung dịch TRIGONOX® 21S, ống nạp được rửa với 10,5 g butyl axetat. Phản ứng được duy trì ở nhiệt độ khoảng 115°C thêm 30 phút và làm nguội đến nhiệt độ phòng.

$$T_g \text{ (theo tính toán)} = 72,0^\circ\text{C}$$

$$M_w = 7489$$

$$M_n = 3025$$

$$EEW = 518$$

$$SP = 9,12$$

$$f/m = 14,5$$

Ví dụ Tổng hợp 2 (Ví dụ đối chứng)

1050 g butyl axetat được nạp vào bình phản ứng thủy tinh đáy tròn 5 L 4 cổ có lắp máy khuấy cơ, bộ ngưng tụ, ống nạp và sục khí nitơ, đầu dò đo nhiệt độ và ống nạp monome/chất khơi mào. Bình được đun nóng dưới bộ ngưng tụ hoàn lưu (ở nhiệt độ khoảng 127°C) trong khí quyển nitơ. Hỗn hợp monome được điều chế bằng cách thêm 441 g butyl metacrylat, 606,2 g glycidyl metacrylat (97% hoạt động), 286,4 g isobornyl metacrylat (88% hoạt động), 735 g metyl metacrylat, 84 g styren và 223,2 g butyl axetat trong bình chứa 5L. Dung dịch chất khơi mào được điều chế bằng cách trộn 155,6 g chất khơi mào TRIGONOX® 21S (tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoat) và 154 g butyl axetat. Hỗn hợp monome và hỗn hợp chất khơi mào được gộp vào một bình chứa. Dòng khí nitơ được ngắt ra khỏi bình phản ứng. Hỗn hợp monome và chất khơi mào được nạp vào bình phản ứng trong thời gian 4 giờ. Khi quá trình nạp monome và chất khơi mào hoàn tất, ống nạp được rửa với 48,5 g butyl axetat. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội đến khoảng 115°C và giữ ở nhiệt độ đó trong thời gian tổng cộng là 30 phút. Hỗn hợp của 11,5 g TRIGONOX® 21S trong 110 g butyl axetat được thêm vào bình trong thời gian 60 phút. Khi thêm xong dung dịch TRIGONOX® 21S, ống nạp được rửa với 10,5 g butyl axetat. Phản ứng được duy trì ở nhiệt độ khoảng 115°C thêm 30 phút và sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng.

$$T_g \text{ (theo tính toán)} = 72,0^\circ\text{C}$$

$$M_w = 5375$$

$$M_n = 2220$$

$$EEW = 529$$

$$SP = 9,12$$

$$f/m = 10,2$$

Ví dụ Tổng hợp 3 (theo sáng chế)

1050 g butyl axetat được nạp vào bình phản ứng thủy tinh đáy tròn 5 L 4 cổ có lắp máy khuấy cơ, bộ ngưng tụ, ống nạp và sục khí nitơ, đầu dò đo nhiệt độ và ống nạp monome/chất khơi mào. Bình được đun nóng dưới bộ ngưng tụ hoàn lưu (ở nhiệt độ khoảng 127°C) trong khí quyển nitơ. Hỗn hợp monome được điều chế bằng cách thêm 606,2 g glycidyl metacrylat (97% hoạt động), 358 g isobornyl metacrylat (88% hoạt

động), 1113 g metyl metacrylat, 84 g styren và 223,2 g butyl axetat trong bình chứa 5L. Dung dịch chất khơi mào được điều chế bằng cách trộn 147,1 g chất khơi mào TRIGONOX® 21S (tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoat) và 154 g butyl axetat. Hỗn hợp monome và hỗn hợp chất khơi mào được gộp vào một bình chứa. Dòng khí nitơ được ngắt ra khỏi bình phản ứng. Hỗn hợp monome và chất khơi mào được nạp vào bình phản ứng trong thời gian 4 giờ. Khi quá trình nạp monome và chất khơi mào hoàn tất, ống nạp được rửa với 48,5 g butyl axetat. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội đến khoảng 115°C và giữ ở nhiệt độ đó trong thời gian tổng cộng là 30 phút. Hỗn hợp của 11,5 g TRIGONOX® 21S trong 110 g butyl axetat được thêm vào bình trong thời gian 60 phút. Khi thêm xong dung dịch TRIGONOX® 21S, ống nạp được rửa với 10 g butyl axetat. Phản ứng được duy trì ở nhiệt độ khoảng 115°C thêm 30 phút và sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng.

$$T_g \text{ (theo tính toán)} = 93,9^\circ\text{C}$$

$$M_w = 5629$$

$$M_n = 2363$$

$$EEW = 520$$

$$SP = 9,24$$

$$f/m = 10,8$$

Ví dụ Tổng hợp 4 (theo sáng chế)

1050 g butyl axetat được nạp vào bình phản ứng thủy tinh đáy tròn 5 L 4 cổ có lắp máy khuấy cơ, bộ ngưng tụ, ống nạp và sục khí nitơ, đầu dò đo nhiệt độ và ống nạp monome/chất khơi mào. Bình được đun nóng dưới bộ ngưng tụ hoàn lưu (ở nhiệt độ khoảng 127°C) trong khí quyển nitơ. Hỗn hợp monome được điều chế bằng cách thêm 606,2 g glycidyl metacrylat (97% hoạt động), 286,4 g isobornyl metacrylat (88% hoạt động), 1176 g metyl metacrylat, 84 g styren và 222,4 g butyl axetat trong bình chứa 5L. Dung dịch chất khơi mào được điều chế bằng cách trộn 152,4 g chất khơi mào TRIGONOX® 21S (tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoat) và 151,4 g butyl axetat. Hỗn hợp monome và hỗn hợp chất khơi mào được gộp vào một bình chứa. Dòng khí nitơ được ngắt ra khỏi bình phản ứng. Hỗn hợp monome và chất khơi mào được nạp vào bình phản ứng trong thời gian 4 giờ. Khi quá trình nạp monome và chất khơi mào hoàn tất, ống nạp được rửa với 48,5 g butyl axetat. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội đến khoảng 115°C và giữ ở nhiệt độ đó trong thời gian tổng cộng là 30 phút. Hỗn hợp của

11,5 g TRIGONOX® 21S trong 110,5 g butyl axetat được thêm vào bình trong thời gian 60 phút. Khi thêm xong dung dịch TRIGONOX® 21S, ống nạp được rửa với 10 g butyl axetat. Phản ứng được duy trì ở nhiệt độ khoảng 115°C thêm 30 phút và sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng.

$$T_g \text{ (theo tính toán)} = 92,3^\circ\text{C}$$

$$M_w = 6676$$

$$M_n = 2609$$

$$EEW = 506$$

$$SP = 9,28$$

$$f/m = 12,9$$

Ví dụ Tổng hợp 5 (theo sáng chế)

1050 g butyl axetat được nạp vào bình phản ứng thủy tinh đáy tròn 5 L 4 cổ có lắp máy khuấy cơ, bộ ngưng tụ, ống nạp và sục khí nitơ, đầu dò đo nhiệt độ và ống nạp monome/chất khơi mào. Bình được đun nóng dưới bộ ngưng tụ hoàn lưu (ở nhiệt độ khoảng 127°C) trong khí quyển nitơ. Hỗn hợp monome được điều chế bằng cách thêm 606,2 g glycidyl metacrylat (97% hoạt động), 286,4 g isobornyl metacrylat (88% hoạt động), 1071 g metyl metacrylat, 105 g butyl metacrylat, 84 g styren và 353,7 g butyl axetat trong bình chứa 5L. Dung dịch chất khơi mào được điều chế bằng cách trộn 147,1 g chất khơi mào TRIGONOX® 21S (tert-butyl peroxy-2-etylhexanoat) và 154 g butyl axetat. Hỗn hợp monome và hỗn hợp chất khơi mào được gộp vào một bình chứa. Dòng khí nitơ được ngắt ra khỏi bình phản ứng. Hỗn hợp monome và chất khơi mào được nạp vào bình phản ứng trong thời gian 4 giờ. Khi quá trình nạp monome và chất khơi mào hoàn tất, ống nạp được rửa với 48,5 g butyl axetat. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội đến khoảng 115°C và giữ ở nhiệt độ đó trong thời gian tổng cộng là 30 phút. Hỗn hợp của 11,5 g TRIGONOX® 21S trong 130,5 g butyl axetat được thêm vào bình trong thời gian 60 phút. Khi thêm xong dung dịch TRIGONOX® 21S, ống nạp được rửa với 10 g butyl axetat. Phản ứng được duy trì ở nhiệt độ khoảng 115°C thêm 30 phút và sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng.

$$T_g \text{ (theo tính toán)} = 87,3^\circ\text{C}$$

$$M_w = 5669$$

$$M_n = 2362$$

$$EEW = 516$$

$$SP = 9,24$$

$$f/m = 11,0$$

Nội dung của từng Ví dụ Tổng hợp từ 1 đến 5 được thể hiện trên Bảng 3, cùng với các tính chất của nó.

Phương pháp kiểm tra

Độ dày Màng: Độ dày màng khô được đo bằng cách sử dụng Máy đo độ dày lớp phủ POSITECTOR™ Model 6000-FN1 của DeFelsko Corporation, Ogdensburg, NY, độ dày màng được đo theo ASTM D 1400-00 “Phương pháp kiểm tra tiêu chuẩn để đo không phá mẫu độ dày của lớp phủ không dẫn điện được phủ lên nền kim loại không phải sắt” (“Standard Test Method for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonconductive Coatings Applied to a Nonferrous Metal Base”), 2000. Độ dày màng được báo cáo dưới dạng phạm vi (từ thấp đến cao) của ba giá trị đọc đo được tại phần trung tâm của tấm.

Độ bám dính Gạch chéo (Crosshatch Adhesion): Các lớp phủ được kiểm tra theo phương pháp kiểm nghiệm độ bám dính được Hội Thử nghiệm và Vật liệu Mỹ (the American Society For Testing And Materials - ASTM) công bố, trong đó sử dụng phương pháp D3359-02, "Phương pháp Kiểm tra tiêu chuẩn để đo độ bám dính bằng kiểm nghiệm với băng dính (Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test)", Phương pháp Kiểm nghiệm B—Kiểm nghiệm Rạch Chéo Băng dính (Cross-Cut Tape Test) (2002). Phương pháp này quy định cắt qua lớp màng theo kiểu rạch chéo các khoảng xác định, và dán vùng cắt với băng dính Elcometer 99, và sau đó nhanh chóng lột băng dính. Sau đó vùng cắt được quan sát để xác định xem sơn có bị bong tróc hay không, và vùng đó được cho điểm.

Điểm 5B là điểm hoàn hảo, đòi hỏi không có lớp phủ nào bị tróc. Điểm 0B sẽ chỉ ra rằng 65% hoặc cao hơn của lớp phủ bị tróc, từ đó cho thấy sự bám dính kém của lớp phủ vào nền. Điểm của độ bám dính chấp nhận được tối thiểu là 3B.

Kiểm nghiệm GMW14458 (ISO 9227: 2006E) Phun muối axit axetic đồng gia tốc (Copper-Accelerated Acetic Acid Salt Spray, CASS) của General Motors. Các chất phủ dạng bột được kiểm nghiệm độ bền CASS được phủ lên các tấm nhôm cắt gọt (của Custom Alloy Light Metals, City of Industry, CA USA từ thời hợp kim nhôm A356), được thử nghiệm bằng cách rạch qua lớp phủ đến tận nền (chiều dài đường rạch khoảng 70mm) vuông góc với các đường cắt gọt với dụng cụ/công cụ cố định để

rạch có đầu cacbit theo tiêu chuẩn SAE J2634. Việc kiểm tra độ liên tục được tiến hành suốt chiều dài của vết rạch để bảo đảm rạch đến tận nền kim loại. Các đĩa đã rạch được đặt trong buồng phun muối gia tốc (Q-Lab) có trang bị thiết bị tạo hạt cực mịn bằng không khí chịu áp với dung dịch natri clorua (NaCl) 50 ± 5 g/L và đồng (II) clorua đihydrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $0,26 \pm 0,02$ g/L trong nước khử ion có pH từ 3,1 đến 3,3 ở nhiệt độ $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ trong thời gian 168 giờ. Chiều dài của tất cả các đường chỉ nhỏ trên mỗi mẫu được đo bằng thước mét và vết tối đa (chiều dài sợi dài nhất) được báo cáo.

Quy trình kiểm nghiệm ăn mòn dạng sợi SAE J2635 (08/2007) dùng cho vành bánh xe nhôm đã sơn và mâm xe đã sơn: Các chế phẩm phủ dạng bột được kiểm nghiệm độ bền chống ăn mòn dạng sợi được phủ lên các tấm nhôm cắt gọt (của Custom Alloy Light Metals, City of Industry, CA Hoa Kỳ từ thời hợp kim nhôm alloy A356), được thử nghiệm bằng cách rạch qua lớp phủ đến tận nền (chiều dài đường rạch khoảng 70mm) vuông góc với các đường cắt gọt với dụng cụ/công cụ cố định để rạch có đầu cacbit theo tiêu chuẩn SAE J2634. Việc kiểm tra độ liên tục được tiến hành suốt chiều dài của vết rạch để bảo đảm rạch đến tận nền kim loại. Các tấm đã rạch được đặt trong buồng CASS theo tiêu chuẩn ASTM B 368-97 (2003) sao cho tấm và đường rạch nghiêng khoảng 45° so với phương ngang trên giá đỡ phi kim loại. Các tấm được để trong 6 giờ trong buồng CASS như được mô tả trong ASTM B 368-97 (2003). Sau CASS, thao tác xối rửa trong 3 giây, lắc thẳng đứng, 90° với dòng nước khử ion không đổi được tiến hành với từng tấm. Các tấm được đặt trong buồng ẩm trong 15 phút sau khi xối rửa. Tất cả các tấm trong buồng ẩm được bố trí sao cho các giọt ẩm chảy đi theo góc khoảng 45° . Các tấm được để trong buồng ẩm trong 672 giờ.

Sự tiến triển tốt đa của quá trình ăn mòn dạng sợi đối với từng tấm được đánh giá sau mỗi 168 giờ. Chiều dài của mọi đường chỉ nhỏ trên từng mẫu được đo bằng thước mét và độ dài vết trung bình (chiều dài của các đường chỉ nhỏ) và độ dài vết tối đa (chiều dài đường chỉ dài nhất) được báo cáo.

Độ bền va đập: Việc kiểm nghiệm độ bền va đập được tiến hành với Thiết bị kiểm nghiệm va đập tải nặng BYK, kiểu G1120, theo ASTM D 2794-93 "Phương pháp Kiểm nghiệm tiêu chuẩn đối với độ bền của lớp phủ hữu cơ đối với tác động của sự biến dạng nhanh (va đập). Lực tối đa tính bằng in-sơ-pao (inch-pound hoặc in-lb) mà

lớp phủ chịu được được báo cáo nếu không xuất hiện vết nứt. Vật nặng bốn pao được sử dụng để kiểm nghiệm.

Độ bền chống dính khối: Phương pháp kiểm nghiệm đưa ra đánh giá độ bền của bột phủ đối với sự dính khối, đóng khối hoặc kết khối. Thiết bị gồm ống nghiệm thủy tinh dài 150mm và đường kính 25mm, ống nylon hoặc sứ cao khoảng 20mm và có đường kính khoảng 22,5mm sao cho ống trượt tự do trong ống nghiệm, đạn chì và lò có khả năng duy trì nhiệt độ $110 \pm 1^{\circ}\text{F}$ được lắp đặt. Ống nghiệm được nạp bột đến chiều cao đo được là 30mm. Ống được đặt trên mẫu bột trong ống nghiệm để không xáo trộn tình trạng toàn vẹn của mẫu và tránh nén sớm. Đạn chì được chèn trên đỉnh của ống sao cho trọng lượng của đạn và ống gộp lại lên đến $100 \pm 1\text{g}$. Toàn bộ cụm cùng với ống nghiệm được hướng thẳng đứng được đặt trong lò với nhiệt độ không khí bên trong lò là $110 \pm 1^{\circ}\text{F}$. Sau 24 giờ, ống nghiệm chứa mẫu bột đã cân được lấy ra khỏi lò và để nguội đến nhiệt độ phòng. Ống và đạn chì được cẩn thận rút ra khỏi ống nghiệm sao cho không làm xáo trộn bột. Mẫu bột đã thí nghiệm được đánh giá về mức độ dính khối và cho điểm theo thang được mô tả trên Bảng 2. Kiểm nghiệm này cũng có thể được kéo dài thời gian, và kiểm tra mức độ dính khối cứ mỗi 24 giờ. Độ bền chống dính khối chấp nhận được tối đa có điểm là 4 sau khi kiểm nghiệm 24 giờ.

Bảng 2: Điểm đánh giá độ bền chống đóng khối

Điểm kiểm nghiệm	Mô tả
1	Bột chảy tự do, không có dấu hiệu của cục hoặc kết tụ
2	Bột chảy tự do, nhưng có vài cục hoặc khối kết tụ dễ vỡ ra thành bột
3	Bột chảy tự do, nhưng có khá nhiều cục hoặc khối kết tụ dễ vỡ ra thành bột.
4	Bột bị đóng bánh, nhưng dễ vỡ ra thành bột khi lấy ra khỏi ống nghiệm.
5	Bột bị đóng bánh, và khá khó vỡ ra thành bột khi lấy ra khỏi ống nghiệm.
6	Bột bị đóng bánh, và khó vỡ ra thành bột khi lấy ra khỏi ống nghiệm.
7	Bột bị đóng bánh, có thể vỡ ra từng mảnh, nhưng không thành bột hoàn toàn không có các khối kết tụ.
8	Bột bị chảy ra thành cục rắn có thể nhưng hơi khó vỡ ra thành mảnh có

	kích thước trung bình.
9	Bột bị chảy ra thành cục rắn có thể nhưng khó vỡ ra thành vài mảnh có kích thước lớn.
10	Bột bị chảy ra thành cục rắn và không còn được xác định là đã từng ở dạng bột.

Nghiền ICM: Quá trình nghiền được tiến hành trong ICM 2.4 95/158 CX/System 110-PSR 11 (Neuman & Esser, Übach-Palenberg, Đức) với máy nghiền 8 trục nhỏ và bộ phận phân loại va đập 46 răng với chế độ bao gồm vận tốc của máy là 84 m/giây và vận tốc của bộ phận phân loại là 11 m/giây có lưu lượng dòng khí vào là 90-110 ft³/phút.

VÍ DỤ từ 1 đến 5: Công thức và Ứng dụng

Các chế phẩm phủ dạng bột của các Ví dụ từ 1 đến 5 được tạo thành từ các thành phần được liệt kê trong Bảng 4 theo phương pháp trong đó các thành phần nguyên liệu được phối trộn trong máy trộn Prism trong 30 giây với vận tốc 2000 vòng/phút, sau đó được ép đùn trong máy ZSK-30 (Coperion Werner & Pfleiderer, Stuttgart, Đức) ở chế độ bao gồm tốc độ 400 vòng/phút, momen 20-30% và nhiệt độ nòng ép là 77-110°C (170-230°F). Hỗn hợp ép đùn tạo thành được nạp qua máy cán lạnh được làm mát để tạo thành tấm rắn, sau đó tấm rắn được cắt thành dạng mảnh nhỏ (chip). Các chất phụ gia sau khi phối trộn (dòng chảy khô) được trộn với các mảnh nhỏ bằng cách lắc trong bao trong thời gian từ 0,25 đến 0,5 phút. Sau đó các mảnh đã xử lý sau khi phối trộn được nghiền thành bột mịn trong máy nghiền phòng thí nghiệm ZM (Retsch, Wuppertal-Haan, Đức) với tốc độ 20,000 vòng/phút trong đó sử dụng rây cỡ 1,0 mm. Bột nghiền tạo thành được rây qua rây cỡ 74 µm (200 mesh) để sau đó phủ tạo thành lớp phủ và được phủ lên nền được chỉ định với súng phun tĩnh điện Versa-Spray (Nordson Corp., Westlake, OH) đến độ dày được chỉ định, sau đó được đóng rắn ở 176,6°C (375°F) trong 15 phút trong lò phòng thí nghiệm đun nóng bằng điện Blue M DC-206G (SPX Thermal Product Solutions, White Deer, PA).

Bảng 3: Các Mẫu Tổng hợp

<u>Thành phần</u> <u>monome</u>	<u>Ví dụ Tổng</u> <u>hợp 1</u>	<u>Ví dụ Tổng</u> <u>hợp 2</u>	<u>Ví dụ</u> <u>Tổng hợp</u> <u>3</u>	<u>Ví dụ</u> <u>Tổng hợp</u> <u>4</u>	<u>Ví dụ Tổng</u> <u>hợp 5</u>

<u>GMA</u>	<u>28</u>	<u>28</u>	<u>28</u>	<u>28</u>	<u>28</u>
<u>IBOMA</u>	<u>12</u>	<u>12</u>	<u>15</u>	<u>12</u>	<u>12</u>
<u>MMA</u>	<u>35</u>	<u>35</u>	<u>53</u>	<u>56</u>	<u>51</u>
<u>STY</u>	<u>4</u>	<u>4</u>	<u>4</u>	<u>4</u>	<u>4</u>
<u>BMA</u>	<u>21</u>	<u>21</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>5</u>
<u>T_g theo tính toán (°C)</u>	<u>72,0</u>	<u>72,0</u>	<u>93,9</u>	<u>92,3</u>	<u>87,3</u>
<u>SPc (cal/cm³)^{1/2}</u>	<u>9,12</u>	<u>9,12</u>	<u>9,24</u>	<u>9,28</u>	<u>9,24</u>
<u>Mw</u>	<u>7489</u>	<u>5375</u>	<u>6676</u>	<u>6676</u>	<u>5669</u>
<u>Mn</u>	<u>3025</u>	<u>2220</u>	<u>2363</u>	<u>2609</u>	<u>2362</u>
<u>EEW</u>	<u>518</u>	<u>529</u>	<u>520</u>	<u>506</u>	<u>516</u>
<u>f/M</u>	<u>14,5</u>	<u>10,2</u>	<u>10,8</u>	<u>12,9</u>	<u>11,0</u>

Bảng 4: Ví dụ về Công thức Bột

VÍ DỤ	1	2	3	4	5
Nguyên liệu	Lượng (phần trăm khối lượng)				
Ví dụ Tổng hợp nhựa 1	80,42				
Ví dụ Tổng hợp nhựa 2		80,66			
Ví dụ Tổng hợp nhựa 3			80,42		
Ví dụ Tổng hợp nhựa 4				80,03	
Ví dụ Tổng hợp nhựa 5					80,32
¹ Axit Sebacic	15,78	15,54	15,78	16,16	15,87
² Benzoin	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
³ Chất biến đổi dòng copolyme acrylat	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
⁴ Polyeste cung cấp của dimetyl succinat với 4-hydroxy tetrametyl piperidin ethanol	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
⁵ Triazin	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
⁶ Chất chống oxy hóa phosphit hữu cơ	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
⁷ Chất chống oxy hóa phenolic	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34

⁷ Bis Benzoxazol	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
⁸ Đioxazintím	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
⁹ Glycidyl trimetoxysilan	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Nhôm oxit khói – Chảy khô	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

1. Axit Sebacic, ICC Chemical Corp., Warrenville, IL.
2. Mi Won benzoin, GCA Chemical Corp., Bradenton, FL.
3. ResiflowTM PL 200, Estron Chemical, Calvert City, KY.
4. UVAsorbTM HA22, 3V Inc, Charlotte, NC
5. TinuvinTM 405, BASF Pigments và Resins, Ludwigshafen, Đức.
65. UltranoxTM 626, Addivant, Inc, Middlebury, CT.
6. IrganoxTM 1076, BASF Plastic Additives, Basel, Switzerland.
7. OptiblancTM PL, 3V Inc, Weehawken, NJ.
8. HostapermTM 14-4006 Violet RL SP, Clariant, Charlotte, NC.
9. XiameterTM OFS-6040 Silane, Dow Corning Corp., Midland, MI.
10. AeroxideTM C, Evonik Corp., Parsippany, NJ

Điều chế

Nền nhôm được sử dụng để kiểm nghiệm độ bền chống ăn mòn (dạng sợi và CASS) được chuẩn bị theo cách như sau. Thỏi nhôm thô là hợp kim A356 (của Custom Alloy Light Metals, City of Industry, CA) được cắt thành các tấm có kích thước 3,5x3,5x0,25” sau đó cắt gọt cả hai mặt với máy tiện mũi kim cương có chiều rộng khoảng 300 micron mỗi đường cắt gọt. Quá trình xử lý bề mặt các tấm nhôm được tiến hành bởi công ty tiền xử lý trên thị trường với bốn giai đoạn lần lượt theo thời gian như sau trong đó, nước khử ion được dùng để xối rửa giữa các giai đoạn. Các giai đoạn bao gồm: chất làm sạch kiềm nhẹ, dung dịch chất khử oxy hóa bằng axit, chuyển hóa không crom của ziriconi titanat và lớp đơn tự ráp của vật liệu hữu cơ phosphoric. Công đoạn sấy cuối cùng ở 140°C trong 15 phút trong lò điện được tiến hành để bảo đảm nền khô hoàn toàn trước khi đóng gói. Sau đó các tấm nhôm đã qua tiền xử lý được đưa vào bao hàn kín rút chân không và bột được phủ trong vòng 24 giờ tính từ khi tiền xử lý. Các lớp phủ được đóng rắn trong 15 phút để đạt nhiệt độ bề mặt nền là 176,6°C (350°F) để có các màng có độ dày trong phạm vi từ 50 đến 75 µm (khoảng 2,0-3,0 mils).

Bảng 5: Kết quả

Ví dụ	1	2	3	4	5
Độ dày của màng (mils)	2,0-3,0	2,0-3,0	2,0-3,0	2,0-3,0	2,0-3,0
Độ bền va đập, trực tiếp (insơ-pao) (tấm thép)	20	20	20	20	20
Độ bám dính rạch chéo (Điểm B) (Tấm nhôm)	5B	5B	5B	5B	5B
Độ bền chống dính khối của bột sau 24 giờ	4	---	1	---	---
Độ bền chống dính khối của bột sau 168 giờ	8	---	3	---	---
Ăn mòn dạng sợi SAE J2635 (độ dài vết trung bình, mm) (Tấm nhôm cắt gọt)	3,21	2,46	1,56	1,60	1,60
Ăn mòn dạng sợi SAE J2635 (độ dài vết cực đại, mm) (Tấm nhôm cắt gọt)	6,5	6,5	4	3,5	3,5
GMW14458 CASS sau 240 giờ (độ dài vết cực đại, mm) (Tấm nhôm cắt gọt)	4	2	1,5	1,0	1,0
Quét bước sóng BYK trên Máy mài PTN (giá trị L, S, R) (trung bình 3 lần) (tấm nhôm)	L = 3,3, S = 5,8, R = 9,3	L = 4,4, S = 8,0, R = 8,6	L = 4,2, S = 3,8, R = 8,8	L = 3,8, S = 4,1, R = 8,6	L = 2,3, S = 3,6, R = 10,1
Quét bước sóng BYK trên Máy mài ICM (giá trị L, S, R) (trung bình 3 lần) (tấm nhôm)	----	L = 2,2, S = 2,7, R = 10,1	L = 2,6, S = 2,8, R = 10,0	----	----

Như được thể hiện trên Bảng 5, các Ví dụ 3, 4 và 5 cho thấy polyme có T_g trên 85°C cải thiện đáng kể độ bền chống ăn mòn dạng sợi và CASS so với các chất phủ dạng bột copolyme acrylic có nhóm chức epoxy thương mại của các Ví dụ 1 và 2, là

các chất phủ có T_g 's dưới 85°C . Hơn nữa, đã đạt được sự cải thiện đó trong khi vẫn giữ lại độ bền chống va đập và độ bám dính rạch chéo mong muốn khi sử dụng polyme có T_g cao hơn. Ngoài ra, như được thể hiện trên Bảng 5, các chế phẩm phủ dạng bột theo các Ví dụ 3, 4 và 5 vẫn giữ các tính chất tốt về độ nhẵn với máy nghiền phòng thí nghiệm so với các chất phủ dạng bột copolyme acrylic có nhóm chức epoxy thương mại trong các Ví dụ 1 và 2 như được chỉ ra bởi các giá trị quét bước sóng BYK. Các giá trị quét bước sóng cũng có thể được cải thiện thêm với thiết bị mài thí điểm, như được Ví dụ 3 minh họa, trong đó không thấy sự sụt giảm của các đặc trưng về độ nhẵn so với Ví dụ 2.

Ngoài ra, như được thể hiện trên Bảng 5, Ví dụ 3 cho thấy sự cải thiện đáng kể về độ bền chống dính khối so với kết quả được thể hiện trong Ví dụ 1. Điều đó có nghĩa là, nhựa theo sáng chế có T_g tương đối cao ($93,9^\circ\text{C}$) đã thể hiện độ bền có thể chứng minh được đối với sự dính khối trong thời gian kiểm nghiệm truyền thống và kéo dài khi đưa vào điều kiện nhiệt độ cao mà nhựa so sánh có T_g thấp hơn (72°C) không thể hiện.

Mọi tài liệu được chỉ ra trong phần mô tả chi tiết sáng chế được kết hợp, trong phần liên quan, bằng cách tham chiếu; việc chỉ ra tài liệu bất kỳ không được diễn dịch là thừa nhận đó là giải pháp đã biết đối với sáng chế.

Mặc dù các phương án cụ thể của sáng chế đã được minh họa và được mô tả ở đây, sáng chế không chỉ giới hạn ở những chi tiết đã được trình bày. Đúng hơn là các phương án biến đổi khác nhau có thể được thực hiện với các chi tiết trong phạm vi tương đương của các điểm yêu cầu bảo hộ và không xa rời bản chất và phạm vi của sáng chế.

Mọi nhóm từ có trong dấu ngoặc đơn chỉ cái này hoặc cái kia hoặc cả hai của đối tượng được thể hiện trong ngoặc và cả không có từ đó. Ví dụ, nhóm từ “(co)polyme” bao gồm, trong các phương án, polyme, copolyme và các hỗn hợp của chúng.

Trừ khi được ghi chú khác, mọi quy trình được nhắc đến và mọi ví dụ đều được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ và áp suất chuẩn (standard temperature and pressure, STP).

Mọi phạm vi được chỉ ra ở đây đều bao gồm cả các giới hạn trên và dưới và có thể kết hợp được. Ví dụ, nếu một thành phần có thể hiện diện với lượng nằm khoảng

0,05 % khối lượng hoặc cao hơn đến 1,0 % khối lượng, và với lượng đến 0,5% khối lượng, thì thành phần đó có thể hiện diện với lượng từ 0,05 đến 1,0 % khối lượng, từ 0,5 đến 1,0 % khối lượng hoặc từ 0,05 đến 0,5% khối lượng.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “kích thước hạt trung bình” có nghĩa là, trừ khi được chỉ ra khác, đường kính của hạt hoặc kích thước lớn nhất của hạt trong phân bố hạt được xác định bằng tán xạ ánh sáng laze bằng cách sử dụng thiết bị đo Malvern Mastersizer™ 2000 (Malvern Instruments Inc., Southboro, MA) theo quy trình được nhà sản xuất đề xuất.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, nhóm từ “chế phẩm dạng bột” chỉ lớp phủ tạo thành từ chế phẩm phủ dạng bột.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “copolyme” có nghĩa là polyme bất kỳ được điều chế từ hai monome khác nhau hoặc nhiều hơn.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, trừ khi được chỉ ra khác, thuật ngữ “nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh” hoặc “ T_g ” của nhựa bất kỳ hoặc (co)polyme được tính như đã mô tả bởi Fox trong *Bull. Amer. Physics. Soc.*, 1, 3, trang 123 (1956).

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “lai” của (co)polyme hoặc nhựa bất kỳ chỉ các sản phẩm, sản phẩm ghép hoặc các copolyme khối và các phối trộn tương thích hoặc có thể làm cho tương thích của (co)polyme hoặc nhựa đó, như nhựa lai epoxy polyeste.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “độ tan khối” chỉ độ tan theo tính toán trong nước của vật liệu nhất định, được xác định bằng cách sử dụng Phần mềm V9.04 (© 1994-2007 ACD/Labs) của Advanced Chemistry Development (ACD/Labs), và có sẵn trong Danh bạ Tóm tắt Hóa học (Chemical Abstracts' Registry).

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “(met)acrylat” chỉ acrylat hoặc metacrylat và thuật ngữ “(met)acrylic” chỉ acrylic hoặc metacrylic.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, trừ khi được chỉ ra khác, thuật ngữ “trọng lượng phân tử” chỉ trọng lượng phân tử trung bình khối của polyme được đo bằng phương pháp Sắc ký thẩm gel (gel permeation chromatography, GPC) được cân chỉnh với các chuẩn polystyren.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “comonome không ion” chỉ các monome không có nhóm axit hoặc các muối, nhóm bazơ hoặc các muối, các nhóm polyahl (ví dụ như OH, SH, NH), các nhóm liên kết ngang ngưng tụ.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "oligo cơ silic" bao gồm số bất kỳ từ 2 đến 20 đơn vị chứa silic và tiếp đầu ngữ "poly cơ silic" bao gồm trên 20 đơn vị chứa silic.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "nhóm axit phosphoric" chỉ axit oxo phosphoric có bán phần POH trong đó nguyên tử hydro có thể ion hóa. Còn có trong thuật ngữ "nhóm axit phosphoric" là các muối của axit oxo phosphoric, tức là có cation như ion kim loại hoặc ion amoni thay thế ít nhất một proton axit. Ví dụ của các nhóm axit phosphoric bao gồm các nhóm được tạo thành từ axit phosphinic, axit phosphonic, axit phosphoric, axit pyrophosphinic, axit pyrophosphoric, các este một phần của chúng, và các muối của chúng.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "phr" có nghĩa là lượng, tính theo khối lượng, của một thành phần trên một trăm phần tính theo khối lượng của hệ nhựa. Hệ nhựa bao gồm nhựa hoặc polyme và chất liên kết ngang hoặc đóng rắn.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "polyme" bao gồm các copolyme ngẫu nhiên, khối, phân đoạn và ghép, và hỗn hợp hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, các thuật ngữ "nhựa" và "polyme" có thể thay thế lẫn nhau.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "hệ nhựa" chỉ tổng nhựa epoxy, nhựa tăng độ bền và chất liên kết ngang, chất đóng rắn hoặc chất làm khô bất kỳ (nhưng không phải là chất xúc tác), là một phần không thể thiếu của cấu trúc liên kết ngang.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "thực chất không có monome đồng trùng hợp (cụ thể)" có nghĩa là copolyme acrylic chứa monome đồng trùng hợp cụ thể với lượng bằng 2 % khối lượng hoặc thấp hơn, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp.

Trong bản mô tả này, trừ khi được ghi chú khác, tất cả giá trị phần trăm đều tính theo khối lượng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Nhựa acrylic có nhóm chức epoxy bao gồm, với vai trò là các monome được đồng trùng hợp:
 - i) một hoặc nhiều monome chưa bão hòa có nhóm chức epoxy với lượng từ khoảng 10 % khối lượng đến khoảng 40 % khối lượng;
 - ii) một hoặc nhiều monome acrylic kỵ nước với lượng từ khoảng 10 % khối lượng đến khoảng 20 % khối lượng, và
 - iii) ít nhất một comonome không ion khác với monome acrylic kỵ nước ii) với lượng từ trên 50 % khối lượng đến khoảng 75 % khối lượng,

% khối lượng của mỗi monome tính trên tổng khối lượng các monome đồng trùng hợp trong nhựa;

trong đó nhựa có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) trên 92 độ C; và

trong đó nhựa có thông số độ tan theo tính toán từ khoảng 9,20 đến khoảng 9,30 (cal/cm^3)^{1/2}.
2. Nhựa acrylic có nhóm chức epoxy theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều monome acrylic kỵ nước ii) có độ tan theo khối lượng trong nước là 3,5 g/L hoặc thấp hơn và chính nó sẽ tạo thành polyme đồng nhất có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) từ khoảng 50 đến khoảng 175 độ C.
3. Nhựa acrylic có nhóm chức epoxy theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều monome acrylic kỵ nước ii) là bixycloalkyl (met)acrylat.
4. Nhựa acrylic có nhóm chức epoxy theo điểm 3, trong đó bixycloalkyl (met)acrylat là isobornyl (met)acrylat.
5. Nhựa acrylic có nhóm chức epoxy theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều monome acrylic kỵ nước có mặt với lượng từ khoảng 14 % khối lượng đến khoảng 20 % khối lượng.
6. Nhựa acrylic có nhóm chức epoxy theo điểm 5, trong đó ít nhất một comonome không ion iii) là butyl (met) acrylat hoặc methyl metacrylat.
7. Nhựa acrylic có nhóm chức epoxy theo điểm 1, trong đó ít nhất một comonome không ion iii) là este (xyclo)alkyl C_1 đến C_8 của axit (met)acrylic.
8. Nhựa acrylic có nhóm chức epoxy theo điểm 1, trong đó nhựa này còn bao gồm, với vai trò là monome được đồng trùng hợp, monome thơm vinyl iv) với lượng

từ khoảng 0,5% khối lượng đến khoảng 12 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của các monome đồng trùng hợp trong nhựa acrylic có nhóm chức epoxy.

9. Nhựa acrylic có nhóm chức epoxy theo điểm 8, trong đó monome thơm vinyl iv) là styren.

10. Chế phẩm phủ dạng bột bao gồm:

nhựa acrylic có nhóm chức epoxy theo điểm 1; và

một hoặc nhiều chất liên kết ngang dùng cho nhựa.

11. Chế phẩm phủ dạng bột theo điểm 10, trong đó một hoặc nhiều chất liên kết ngang là axit hoặc anhydrit đicacboxylic hữu cơ hoặc sản phẩm cộng của chúng với polyeste hoặc polyisoxyanat.

12. Chế phẩm phủ dạng bột theo điểm 10, trong đó chế phẩm này còn bao gồm một hoặc nhiều chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm hạt siêu hiển vi kỵ nước, chất thúc đẩy kết dính, chất tăng độ bền ánh sáng, chất hấp thu tia cực tím (UV) và tổ hợp của chúng.

13. Nền được phủ chế phẩm phủ dạng bột, trong đó chế phẩm phủ dạng bột này bao gồm:

nhựa acrylic có nhóm chức epoxy theo điểm 1; và

một hoặc nhiều các chất liên kết ngang dùng cho nhựa.

14. Nền được phủ theo điểm 13, trong đó nền là nhôm hoặc hợp kim dúc.