



(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)



1-0031214

(51)⁷ C09F 9/00; C08K 5/00; C09D 167/08; (13) B
C08K 13/02; C08K 5/3467

(21) 1-2014-02274

(22) 17/12/2012

(86) PCT/EP2012/075681 17/12/2012

(87) WO2013/092441 27/06/2013

(30) 11194686.9 20/12/2011 EP

(45) 25/02/2022 407

(43) 25/11/2014 320A

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

Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, The Netherlands

(72) MEIJER Michel Daniel (NL); VAN WEELDE Eddy (NL); VAN DIJK Joseph
Theodorus Maria (NL); FLAPPER Jitte (NL).

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

(54) CHẾ PHẨM NHỰA CÓ KHẢ NĂNG TỰ OXY HÓA VÀ LÀM KHÔ BẰNG
KHÔNG KHÍ

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp để dùng làm chất làm khô cho chế phẩm nhựa có khả năng tự oxy hóa và làm khô bằng không khí, trong đó hỗn hợp này bao gồm: 1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazaxyclononan (L); và, muối mangan có công thức chung $Mn^{2+}[X]_n$, trong đó anion X được chọn từ PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , hoặc R_2COO^- trong trường hợp $n=2$, hoặc anion X là SO_4^{2-} trong trường hợp $n=1$, và trong đó R_2 là C_1 - C_{20} alkyl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, C_6 - C_{20} aryl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, hoặc gốc polyme; trong đó 1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazaxyclononan (L) có mặt trong hỗn hợp này với lượng sao cho tỷ lệ mol của L:Mn ít nhất là 1,25:1 và tốt hơn nữa nếu ít nhất là 1,5:1.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất chất làm khô trên cơ sở Mn để dùng trong chế phẩm phủ có khả năng tự oxy hóa. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến chế phẩm phủ có khả năng tự oxy hóa chứa chất làm khô này, việc sử dụng chế phẩm này và nền được phủ bằng chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhiều mặt hàng trong cuộc sống hàng ngày của chúng ta được bao phủ bằng các lớp phủ có chức năng bảo vệ, báo hiệu hoặc trang trí. Trong những năm gần đây, có nhiều nỗ lực đáng kể trong việc phát triển các chế phẩm phủ có tính bền vững cao, tức là chế phẩm phủ chứa hàm lượng thấp hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) – và thực ra, có thể là chế phẩm phủ không chứa dung môi và/hoặc lớp phủ mà chứa nhựa và các chất phụ gia trên cơ sở các nguồn tài nguyên tái tạo được. Hiện nay, trong lĩnh vực này đã biết cách sử dụng nhựa được tạo chức axit béo không bão hòa trong các chế phẩm phủ vì nhựa này có nguồn gốc chủ yếu từ các sản phẩm nông nghiệp và cũng dễ được phân huỷ sinh học.

Quá trình làm khô bằng không khí bằng phản ứng oxy hoá các chế phẩm chứa nhựa được tạo chức axit béo – như nhựa alkyt xảy ra nhờ quá trình tự oxy hoá và tạo liên kết ngang của hợp phần dầu/axit béo không bão hòa trong nhựa với sự bay hơi đồng thời của dung môi làm chất mang. Sự hấp thụ oxy trong không khí làm tạo ra peroxit và phân huỷ peroxit, dẫn đến các gốc tự do (Bieleman, J. et al. “Chapter 7: Catalytically Active Additives” in *Additives for Coatings*, J. Bieleman (ed.) Wiley-VCH (2000)). Các gốc tự do này khơi mào quá trình tạo liên kết ngang và tạo ra các polyme có trọng lượng phân tử cao hơn, cuối cùng hoá rắn lớp màng hoặc lớp phủ “được làm khô bằng không khí”.

Thời gian để một chế phẩm như vậy khô tùy thuộc vào nồng độ và loại dầu không bão hòa được sử dụng để điều chế nhựa. Quá trình tự oxy hoá và tạo liên kết ngang của hợp phần dầu/axit béo không bão hòa có thể xảy ra một cách tự nhiên, nhưng thời gian để làm khô thường được thấy là lâu tới mức không thể chấp nhận được cho nhiều

mục đích thực tế. Các phản ứng này được gia tốc một cách đáng kể nhờ sự có mặt của chất xúc tác làm khô trên cơ sở kim loại, thường được gọi là “chất làm khô”. Trong khi đó, khi không có chất xúc tác làm khô, lớp phủ alkylt có thể mất tới vài tháng để khô, nhưng với sự có mặt của chất xúc tác này, việc làm khô có thể được thực hiện trong vòng vài giờ. Kim loại trong chất xúc tác làm khô có tác dụng xúc tác quá trình tự oxy hoá bằng cách tạo ra phức chất với cả oxy không khí lẫn các liên kết đôi của các nhóm axit béo không bão hoà trong chế phẩm.

Ví dụ về chất làm khô đã biết là các muối bao gồm các muối đa hoa trị chứa thành phần cation là coban, canxi, đồng, kẽm, sắt, zircon, mangan, bari, kẽm, stronti, liti và kali; và thành phần anion là halogenua, nitrat, sulphat, cacboxylat, như axetat, etylhexanoat, octanoat và naptinat, hoặc axetoaxetonat.

Hoạt tính xúc tác của kim loại trong quá trình phân huỷ (hydro)peroxit phụ thuộc vào sự chuyển tiếp liên tục của ion kim loại từ trạng thái oxy hoá ở mức thấp sang trạng thái oxy hoá ở mức cao hơn và ngược lại, dẫn đến quá trình khử và oxy hoá hydroperoxit để xúc tác và tăng tốc quá trình oxy hoá của hợp phần dầu không bão hoà trong chế phẩm. Các kim loại chuyển tiếp thường được sử dụng trong các chất làm khô như vậy, vì chúng có khả năng chuyển từ trạng thái hoá trị thấp hơn sang trạng thái hoá trị cao hơn trong phản ứng oxy hoá-khử với peroxit của axit béo có mặt trong chế phẩm alkylt này.

Cho đến nay, chất làm khô trên cơ sở coban được sử dụng rộng rãi nhất vì chúng có tính năng tốt ở nhiệt độ môi trường xung quanh. Tuy nhiên, do các muối coban rất có thể sẽ bị hạn chế trong tương lai gần vì các vấn đề pháp lý, nên hiện nay đang rất cần tìm ra các hợp chất làm khô thay thế có tính năng làm khô ít nhất là tương đương với chất làm khô coban và có thể thay thế một cách hoàn toàn chất làm khô trên cơ sở coban trong chế phẩm phủ khô bằng không khí bằng phản ứng oxy hoá.

Chất làm khô trên cơ sở các muối kim loại không phải coban, và cụ thể trên cơ sở mangan (Mn), đã được biết, không kể những tài liệu khác, qua: EP 1 382 648 A1 (Van Gorkum et al); WO2003/093384 (Oostveen et al.); E. Bouwman, R. van Gorkum, J. Coat. Technol. Res., 4, 491-503 (2007); và, R. van Gorkum et al., Journal of Catalysis 252 1 10-1 18 (2007). Tuy nhiên, đã thấy rằng chất làm khô trên cơ sở Mn đã biết này

không thể làm khô đủ nhanh chế phẩm phủ chứa nhựa alkyl, nhất là về mặt thời gian kết dính; và, có thể làm cho lớp phủ ngả sang màu vàng sẫm nghiêm trọng.

Các phức chất trên cơ sở mangan hai nhân, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$ (hoặc MnMeTACN), trong đó L là 1,4,7-trimetyl-1,4,7-triazaxyclononan đã được mô tả là các chất xúc tác để làm khô bằng phản ứng oxy hoá các sơn alkyl (Oyman et al., Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, Vo.88, B4, 231-315, December 2005). WO2011/098583, WO2011/098584 và WO2011/098587 (tất cả của DSM IP Assets B.V) đã cho thấy rằng lớp phủ alkyl của Oyman không khô với hiệu quả mong muốn và dễ tạo ra lớp màng có hại khi được lưu trữ trong hộp. Do đó, ba tài liệu này đã đề xuất cải biến chất xúc tác MnMeTACN, trong đó: oxy làm cầu nối ($\mu\text{-O}$) tùy ý được thế bằng các gốc hữu cơ; và/hoặc một hoặc nhiều methyl trong 1,4,7-trimetyl-1,4,7-triazaxyclononan tùy ý được thế bằng các nhóm $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ alkyl được thế hoặc không được thế, hoặc bằng các nhóm $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ aryl được thế hoặc không được thế; và/hoặc trong đó anion $(\text{PF}_6)_2$ tùy ý được thế bằng anion cacboxylat.

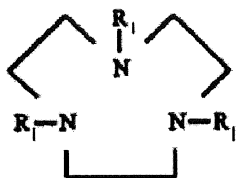
Cấu trúc tinh thể của một số phức chất mangan hai nhân được phân tích, xem ví dụ Wieghart et al. J.A.C.S. 110(22):7398-7411 (1988) và Romakh et al. Inorg. Chim. Acta 359(5):1619-1626 (2006).

Dù có những phát triển như vậy, nhưng trong lĩnh vực kỹ thuật này vẫn đang rất cần các chất xúc tác không chứa coban thay thế hoặc tốt hơn, có thể có đặc tính làm khô nhanh, đồng thời hạn chế được sự ngả màu vàng của chế phẩm phủ chứa chúng. Sáng chế đề xuất chất làm khô có mức cân bằng tốt hơn giữa tốc độ hoá rắn – ngả màu vàng; tức là có thể tăng cường được tốc độ hoá rắn so với các chất làm khô không chứa coban đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này mà vẫn giữ được mức độ ngả màu vàng như vậy, hoặc có thể hạn chế được mức độ ngả màu vàng trong khi vẫn giữ được tốc độ hoá rắn như vậy. Tốt hơn là, chế phẩm phủ này có độ ổn định bảo quản tốt mà không cần phải bổ sung thêm các thành phần phụ gia với lượng lớn hơn so với lượng thường được sử dụng, như các hợp chất chống tạo màng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất chất làm khô để làm khô bằng không khí chế phẩm nhựa có khả năng tự oxy hóa, trong đó chất làm khô này bao gồm:

1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazaxyclononan (L) có cấu trúc chung:



trong đó R_1 là C_1 - C_{20} alkyl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, hoặc C_6 - C_{20} aryl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử; và,

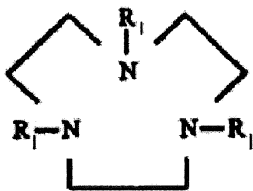
muối mangan có công thức chung $Mn^{2+}[X]_n$, trong đó anion X được chọn từ PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , hoặc R_2COO^- trong trường hợp $n=2$, hoặc anion X là SO_4^{2-} trong trường hợp $n=1$, và trong đó R_2 là C_1 - C_{20} alkyl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, C_6 - C_{20} aryl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, hoặc gốc polyme;

trong đó 1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazaxyclononan (L) có mặt với lượng sao cho tỷ lệ mol của L:Mn ít nhất là 1,25:1 và tốt hơn nếu ít nhất là 1,5:1. Nói chung, tỷ lệ mol của L:Mn tối đa sẽ là 20:1, tốt hơn nếu tối đa là 15:1 và tốt hơn nữa nếu tối đa là 12:1. Tỷ lệ mol của L:Mn nằm trong khoảng từ 2:1 đến 10:1 hoặc 5:1 có thể là đặc biệt được ưu tiên.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất chất làm khô dưới dạng một hỗn hợp, và sử dụng nó để làm khô bằng không khí chế phẩm nhựa có khả năng tự oxy hóa, chất làm khô này được điều chế bằng cách:

tạo ra muối mangan có công thức chung $Mn^{2+}[X]_n$, trong đó anion X được chọn từ PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , hoặc R_2COO^- trong trường hợp $n=2$, hoặc anion X là SO_4^{2-} trong trường hợp $n=1$, và trong đó R_2 là C_1 - C_{20} alkyl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, C_6 - C_{20} aryl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, hoặc gốc polyme; và

tạo ra 1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazaxyclononan (L), trong đó 1,4,7-trimetyl-1,4,7-triazaxyclononan (L) này có cấu trúc chung



trong đó R_1 là C_1 - C_{20} alkyl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, hoặc C_6 - C_{20} aryl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, tùy ý dưới dạng dung dịch; và,

trộn muối mangan này với 1,4,7-trimetyl-1,4,7-triazaxyclononan nêu trên;

trong đó 1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazaxyclononan (L) được tạo ra với lượng sao cho tỷ lệ mol của L:Mn ít nhất là 1,25:1 và tốt hơn nếu ít nhất là 1,5:1. Tỷ lệ mol của L:Mn tối đa nên là 20:1, tốt hơn nếu tối đa là 15:1 và tốt hơn nữa nếu tối đa là 12:1. Tỷ lệ mol của L:Mn nằm trong khoảng từ 2:1 đến 10:1 hoặc 5:1 có thể là đặc biệt được ưu tiên.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất chế phẩm nhựa có khả năng tự oxy hóa và làm khô bằng không khí chứa:

- a) chất làm khô như được xác định trên đây; và,
- b) polyme chứa các nhóm béo không bão hoà.

Hỗn hợp theo sáng chế cũng có thể được tạo ra bằng hợp chất mangan hai nhân được tạo liên kết cầu nối tri-cacboxylat có hai phối tử 1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazaxyclononan (L), và còn tạo ra phối tử (L) với lượng dư thích hợp.

Ưu điểm của việc sử dụng muối mangan, và phối tử, là ở chỗ có thể giảm được chi phí, vì các muối mangan đơn giản có thể được sử dụng, và phối tử không được xử lý. Tuy nhiên, hiệu quả có lợi của sáng chế (mức cân bằng tốt hơn giữa tốc độ hoá rắn và sự ngả màu vàng) có thể đạt được mà không phụ thuộc vào cách tạo ra hỗn hợp chất xúc tác.

Sáng chế còn đề xuất chế phẩm phủ chứa chế phẩm nhựa có khả năng tự oxy hóa như được xác định trên đây. Chế phẩm nhựa có khả năng tự oxy hóa này có thể được sử dụng trong sơn, sơn bóng, mực và sơn vecni.

Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp phủ nền bao gồm các bước: phủ chế phẩm phủ lên nền; và, làm khô chế phẩm phủ với sự có mặt của không khí. Chế phẩm này khi được phủ có thể được phép để cho khô một cách tự nhiên ở nhiệt độ môi trường, nhưng quá trình làm khô có thể được tăng tốc bằng nhiệt ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ môi trường.

Ngoài ra, sáng chế còn đề xuất nền mang lớp phủ có màu hoặc không màu thu được từ chế phẩm phủ của sáng chế.

Các định nghĩa

Độ chức được dùng để chỉ số lượng trung bình của các nhóm phản ứng thuộc loại nhất định trong mỗi phân tử trong chế phẩm nhựa.

Trong bản mô tả này, polyme và nhựa là các thuật ngữ có thể được dùng thay đổi cho nhau.

Khi được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “nhựa có khả năng tạo liên kết ngang bằng cách oxy hoá” bao gồm loại polyme bất kỳ chứa các nhóm béo không bão hoà, thường là các gốc axit béo không bão hoà. Các nhóm béo không bão hoà hoặc các gốc axit béo không bão hoà này đảm bảo rằng các đặc tính làm khô bằng không khí, nhưng không loại trừ nhựa chứa các gốc axit béo bão hoà hoặc các nhóm chức khác. Nói chung, các gốc axit béo không bão hoà là axit cacboxylic có mạch gồm từ 12 đến 30 nguyên tử cacbon.

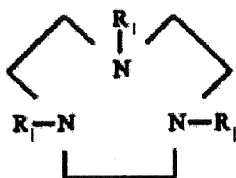
Thuật ngữ “các axit béo bán làm khô và làm khô” được dùng để chỉ các axit béo có cùng thành phần axit béo như ở các dầu mà được tạo ra từ chúng. Việc phân loại các dầu trên cơ sở chỉ số iod; để làm khô dầu, chỉ số iod > 140; đối với dầu bán làm khô, chỉ số iod nằm trong khoảng từ 125 đến 140, và đối với dầu không làm khô, chỉ số iod < 125 (“Surface Coatings”, by Swaraj Paul, John Wiley and Sons; p.89).

Mặc dù thuật ngữ “chất làm khô” được sử dụng trong bản mô tả này được dùng để chỉ muối kim loại có tác dụng làm chất xúc tác cho phản ứng tự oxy hoá được bắt đầu khi làm khô, nhưng cần phải hiểu rằng các thuật ngữ “chất làm mau khô”, “chất hút ẩm” hoặc “chất khử nước” cũng được sử dụng đồng nghĩa với chất làm khô trong lĩnh vực này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất làm khô

1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazaxyclononan (L) là phối tử đa răng có cấu trúc chung sau:



Thuật ngữ “đa răng” được dùng để chỉ phối tử chứa nhiều nguyên tử cho sẵn có để phối trí với mangan. Ở đây, R_1 là C_1 - C_{20} alkyl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, hoặc C_6 - C_{20} aryl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử. Tốt hơn là R_1 là C_1 - C_6 alkyl, và tốt hơn nữa nếu R_1 là methyl để L là 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazaxyclononan (TMTACN).

Như được xác định trên đây, muối mangan để điều chế chất làm khô có công thức chung $Mn^{2+}[X]_n$, trong đó anion X được chọn từ PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , hoặc R_2COO^- trong trường hợp $n=2$, hoặc anion X là SO_4^{2-} trong trường hợp $n=1$, và trong đó R_2 là C_1 - C_{20} alkyl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, C_6 - C_{20} aryl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, hoặc gốc polyme. Theo phương án ưu tiên, chất làm khô thu được từ nguyên liệu mangan cacboxylat, tức là anion là R_2COO^- . Việc điều chế các muối kim loại chuyển tiếp của axit cacboxylic hữu cơ là đã được mô tả, không kể những tài liệu khác, trong patnt Mỹ số 4,633,001 (Cells) và 4,824,611 (Cells), sự bộc lộ của các patnt này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Như được mô tả trên đây, R_2 có thể là C_1 - C_{20} alkyl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, C_6 - C_{20} aryl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, hoặc gốc polyme. Tốt hơn là, R_2 là nhóm C_1 - C_{20} alkyl, trong đó alkyl là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, bão hoà hoặc không bão hoà.

Mạch béo, kể cả (các) nhóm phân nhánh, trong các axit của mangan cacboxylat có thể chứa, hoặc được thế bằng, một hoặc nhiều nguyên tử hoặc nhóm là trơ trong điều kiện mà trong đó cacboxylat được trải qua quá trình xử lý và sử dụng.

Tuy nhiên, sẽ tốt hơn nếu mạch béo, bao gồm (các) nhóm phân nhánh bất kỳ, được tạo ra chỉ bằng các nguyên tử cacbon và hydro. Hơn thế nữa, mạch béo, bao gồm (các) nhóm phân nhánh bất kỳ, tốt hơn nếu là bão hoà.

Tốt nhất nếu R_2 là nhóm béo bão hoà mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 4 đến 12 nguyên tử C. Ví dụ cụ thể về các anion cacboxylat như vậy bao gồm: 4-methylpentanoat; 5-methylhexanoat; 2-ethylhexanoat; 3-ethylhexanoat; 3,5-

đimetylhexanoat; 4,5-đimetylhexanoat; 3,4-đimetylhexanoat; 3,5,5-trimetylhexanoat; 4-metylheptanoat; 5-metylheptanoat; 6-metylheptanoat; 4,6-đimetylheptanoat; 7-metyloctanoat; 8-metylnonanoat; và, 9-metylđecanoat.

Chất làm khô có thể được điều chế bằng cách trộn muối mangan và phối tử (L) với nhau, một hoặc cả hai thành phần này được phân tán trong môi trường lỏng thích hợp. Ví dụ, phối tử (L) có thể được phân tán trong dung môi hữu cơ hoặc hỗn hợp của chúng như dung dịch 10% của trimetyl triazaxyclonan trong metoxy propanal (25%) và Shellsol D40 (65%). Có thể mua phối tử này, ví dụ, ở Sigma-Aldrich. Phối tử này cũng có thể được sử dụng như vậy.

Cũng cho rằng chất làm khô có thể được tạo thành tại chỗ trong chế phẩm nhựa có khả năng tự oxy hóa: chế phẩm nhựa có thể được tạo ra, trong đó muối mangan được trộn sơ bộ; sau đó phối tử (L) được trộn vào chế phẩm nhựa này với lượng sao cho tỷ lệ mol của L:Mn là lớn hơn, ví dụ, 1,2:1 hoặc 2,5:1. Tốt hơn, nếu quá trình này xảy ra ở nhiệt độ trong phòng.

Ngoài ra, cũng cho rằng chất làm khô được điều chế bằng cách trộn phức chất L-mangan được tạo liên kết cầu nối tricacboxy hai nhân và bổ sung phối tử vào chế phẩm phủ.

Các quy trình trộn này chỉ là việc trộn vật lý. Vì vậy, quy trình vật lý này có thể là khác biệt với các điều kiện phản ứng hoá học được sử dụng trong ấn phẩm K. Wieghardt et al. J. Am. Chem. Soc. 110, 7398-7411 (1998) mà cần phải sử dụng các chất phản ứng là axit pecloric và natri hyperclorat. Ở góc độ tương đương, phản ứng với hydro peroxit như được mô tả trong WO2011/106906 là không cần thiết. Sáng chế nhờ đó tạo ra phương pháp điều chế chất làm khô đơn giản hơn và kinh tế hơn. Tất nhiên, chất làm khô có thể được sản xuất bằng các phương pháp phức tạp hơn, bao gồm, ví dụ, các phản ứng hoá học.

Chế phẩm nhựa làm khô tự oxy hoá

Nói chung, nhựa làm khô oxy hoá có thể được chọn từ alkyt, polyme vinyl, nhựa polyuretan, nhựa siêu phân nhánh và hỗn hợp của chúng. Tuy nhiên, chất làm khô theo sáng chế được xem là có ứng dụng cụ thể cho nhựa alkyt.

Nói chung, trọng lượng phân tử trung bình số (Mn) của nhựa làm khô oxy hoá sẽ lớn hơn 150, tốt hơn nếu lớn hơn 1,000 và tốt nhất nếu lớn hơn 5,000. Vì lý do độ nhớt, trọng lượng phân tử trung bình số (Mn) nói chung nên nhỏ hơn 120.000, và tốt hơn nên nhỏ hơn 80.000.

Lượng các gốc axit béo không bão hoà trong nhựa làm khô oxy hoá sẽ phụ thuộc vào loại polyme. Tuy nhiên, tốt hơn nếu nhựa này chứa $\geq 20\%$ trọng lượng, tốt hơn nữa là $\geq 50\%$ trọng lượng, và tốt nhất là $\geq 75\%$ trọng lượng các gốc axit béo không bão hoà, tính theo tổng hàm lượng các chất rắn trong nhựa.

Theo sáng chế, các axit béo không bão hoà làm khô, các axit béo bán làm khô thích hợp hoặc hỗn hợp của chúng hữu ích để tạo ra các nhóm axit béo trong nhựa bao gồm các axit cacboxylic được liên hợp hoặc không được liên hợp không bão hoà kiểu etylen chứa 12-24 nguyên tử C, như axit myristoleic, palmitoleic, arachidonic, erucic, gadoleic, clupanadonic, oleic, ricinoleic, linoleic, linolenic, licanic, nisinic và axit eleostearic hoặc hỗn hợp của chúng, thường được sử dụng dưới dạng hỗn hợp của các axit béo thu được từ các dầu tự nhiên hoặc tổng hợp.

Các axit béo không bão hoà thích hợp để tạo ra các nhóm axit béo trong nhựa cũng bao gồm các axit béo thu được từ dầu đậu tương, dầu đậu tương liên hợp, dầu cọ, dầu hạt lanh, dầu cây tung dầu, dầu hạt cải dầu, dầu hướng dương, dầu hướng dương liên hợp, dầu cúc susi, dầu chưng gỗ, dầu mỡ bò, dầu thầu dầu (đã được loại nước), dầu rum, dầu cá ngừ, dầu dừa và dầu dừa đã được loại nước, và hỗn hợp của chúng.

Mặc dù cơ chế tạo liên kết ngang chính của chế phẩm theo sáng chế là quá trình tự oxy hoá, các cơ chế tạo liên kết ngang khác có thể bổ sung cho cơ chế này để tạo ra quá trình hoá rắn kép (hoặc đa hoá rắn). Các cơ chế hoá rắn kép như vậy có thể có được từ việc tạo ra polyme được tạo chức axit béo không bão hoà với các nhóm chức bổ sung – như các nhóm vinyl và cacbonyl – có thể tạo ra quá trình tạo liên kết ngang tiếp theo, dẫn đến quá trình làm khô nhanh hơn của chế phẩm phủ. Tất nhiên, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ biết được số nhóm tạo liên kết ngang bậc hai thích hợp có thể được phong bế hoặc không được phong bế.

Các nhóm chức như vậy có thể được đưa vào nhựa có khả năng tự oxy hóa bằng cách sử dụng hai phương pháp chung: i) bằng cách sử dụng các monome mang nhóm chức trong quy trình polyme hoá được sử dụng để tạo ra nhựa có khả năng tự oxy hóa;

hoặc ii) sử dụng các monome mang các nhóm phản ứng được chọn và sau đó monome này được phản ứng với hợp chất mang nhóm chức này và cả nhóm phản ứng thuộc loại này sẽ phản ứng với các nhóm phản ứng được trộn trên monome để gắn nhóm chức vào nhựa có khả năng tự oxy hóa thông qua liên kết cộng hoá trị.

Tuy nhiên, sự có mặt của các nhóm như vậy cần được chọn sao cho phần quan trọng nhất của (các) phản ứng tạo liên kết ngang bất kỳ chỉ xảy ra sau khi đưa nhựa này lên nền. Điều này sẽ tránh sự tổ hợp trọng lượng phân tử của nhựa “trong-hộp” có thể gây ra các vấn đề về độ nhớt của chế phẩm nhựa, độ nhớt này hoặc là trở lên quá cao để phủ hoặc là trở lên quá cao để làm phẳng có hiệu quả chế phẩm này khi phủ nó lên nền hoặc ở giai đoạn đầu của quá trình làm khô.

Tốt hơn, nếu quá trình hoá rắn tự oxy hoá của hỗn hợp xảy ra ở nhiệt độ môi trường, theo sáng chế, nhiệt độ này nằm trong khoảng từ 0 đến 40°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 30°C và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 10 đến 25°C.

Đã cho rằng nhựa làm khô oxy hoá có thể được sử dụng kết hợp với nhựa khác, ví dụ nhựa acrylic hoặc polyuretan. Tốt hơn, nếu hệ chất kết dính bất kỳ được trộn như vậy chứa ít nhất 60% trọng lượng nhựa làm khô oxy hoá, tính theo tổng lượng nhựa.

Polyme vinyl

Thuật ngữ “vinyl polyme” ở đây được dùng để chỉ polyme thu được từ các monome không bão hoà kiểu etylen. (Poly)acrylat, còn được gọi là acrylic, là các polyme thu được từ các monome chứa các este alkyl của axit (met)acrylic. Tốt hơn, nếu polyme vinyl có khả năng tự oxy hóa được điều chế bằng cách polyme hoá gốc tự do đối với các monome vinyl bằng cách sử dụng chất khơi mào thích hợp. Ví dụ về các monome vinyl bao gồm: 1,3-butadien, izopren, styren, α -metyl styren, divinyl benzen, (met)acrylonitril, vinyl halogenua, vinyliden halogenua, vinyl ete, vinyl este, các hợp chất vinyl dị vòng, este alkyl của axit dicarboxylic không bão hoà kiểu mono-olefin, và, cụ thể, các este alkyl có từ 1-20 nguyên tử C của axit (met)acrylic. Trong số này, các monome đặc biệt được ưu tiên bao gồm butyl (met)acrylat, metyl (met)acrylat, etyl hexyl metacrylat, acrylonitril, vinyl axetat và styren.

Các monome hữu ích để ghép axit béo vào polyme vinyl để tạo ra các gốc axit béo bao gồm hydroxylalkyl(met)acrylat, như hydroxyetyl(met)acrylat, hydroxypropyl(met)acrylat và các monome vinyl có nhóm chức epoxy như

glycidyl(met)acrylat (GMA) hoặc 3,4-epoxy-xyclohexylmetyl-acrylat. Việc đưa các nhóm axit béo không bão hoà vào polyme vinyl cũng đã được mô tả, không kể những tài liệu khác, trong: Patent Mỹ số 7,235,603; Patent Mỹ số 6,599,972; Patent Mỹ số 6,624,223; Patent Mỹ số 3,988,273; và WO2007/042684.

Các monome vinyl có thể tùy ý chứa các nhóm chức có thể góp phần vào việc tạo liên kết ngang của (các) polyme vinyl trong lớp phủ. Ví dụ về các nhóm như vậy bao gồm các nhóm maleic, epoxy, fumaric, axetoaxetoxy, β -diketon, axit béo không bão hoà, acryloyl, metacrylol, styrenic, các nhóm (met)alyl, các nhóm mercapto, các nhóm keto hoặc andehit (như metylvinylketon, điaxetonacrylamit và (met)acrolein).

Tốt hơn, nếu chỉ số axit của polyme vinyl là nằm trong khoảng từ 0 đến 60 mg KOH/g polyme, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 45 mg KOH/g và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 15 đến 35 mg KOH/g polyme.

Nhựa siêu phân nhánh

WO 2007/147559, được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, mô tả các polyamit siêu phân nhánh có nhóm chức axit béo không bão hoà tan trong nước thích hợp để sử dụng trong sáng chế. Tốt hơn, nếu nhựa polyamit siêu phân nhánh có hàm lượng nhóm amit (NH-C=O hoặc N-C=O) $< 500\text{mmol}/100\text{g}$ nhựa rắn chứa nhóm amit, tốt hơn nữa là $< 400\text{mmol}/100\text{g}$ và tốt nhất là $< 300\text{mmol}/100\text{g}$ nhựa rắn chứa nhóm amit.

Nhựa polyesteamit siêu phân nhánh, cũng có thể được sử dụng trong sáng chế, là các polyme có cấu trúc mạch nhánh với tính năng cao thu được bằng phản ứng đa trùng ngưng, ví dụ, anhydrit với alkanol-amin. Nhựa này và phương pháp sản xuất chúng đã được mô tả trong WO 99/16810, nội dung của nó được đưa vào đây bằng cách viện dẫn. Nói chung, polyesteamit được điều chế từ ba hợp phần, ít nhất một anhydrit, ít nhất một alkanol-amin và ít nhất một axit béo không bão hoà để truyền đặc tính làm khô bằng không khí. Alkanol-amin có thể là monoalkanol-amin, dialkanol-amin, trialkanol-amin hoặc hỗn hợp của chúng để tạo ra cấu trúc được phân nhánh ở mức độ cao, đi- và trialkanol-amin cần được sử dụng, trong đó diisopropanolamin (DIPA) có thể là được ưu tiên.

Các polyme siêu phân nhánh tiếp theo được mô tả trong: công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 20090191412 (Van Benthem et al.); Patent Mỹ số 5,731,095; EP 1440107 A1; Tomalia et al. Angewandte Chemie International (Edition English) 1990,

Vo;29, pp.138-175; và, Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, Volume Index 1990, pp.46-92.

Nhựa polyuretan

Nói chung các polyme polyuretan chứa các nhóm uretan (-NHCOO-) hoặc các nhóm ure (CO(NH)_2) trong cấu trúc mạch chính của chúng. Chúng thường được tạo thành bởi phản ứng của polyisoxyanat với rượu polyhydric và polyamin. Huyền phù nước chứa polyuretan có khả năng tự oxy hóa có thể thu được bằng cách cho các dầu làm khô và/hoặc bán làm khô phản ứng với các hợp chất polyhydroxy có trọng lượng phân tử thấp để tạo ra các hợp chất chứa trung bình ít nhất một nhóm hydroxyl và ít nhất một gốc axit béo có ít nhất một liên kết đôi C=C ; sau đó các hợp chất được phản ứng với các rượu polyhydric, với các hợp chất có ít nhất hai nhóm phản ứng isoxyanat và ít nhất một nhóm axit hoặc ít nhất một nhóm mà, sau phản ứng trung hoà, tạo ra nhóm cation, như ví dụ, nhóm amoni, với isoxyanat đa chức. Nếu muốn, sau đó chất tiền polyme được phản ứng với hợp chất có nhóm phản ứng isoxyanat, tiếp đó là trung hoà sản phẩm được tạo thành bằng các amin bậc ba hoặc các axit đơn chức và chuyển sản phẩm sử dụng vào pha nước, và sau đó, nếu muốn, cho các nhóm isoxyanat dư bất kì vẫn còn có mặt phản ứng bằng cách bổ sung chất độn mạch, chất này có ít nhất hai nhóm amin bậc một hoặc bậc hai hoặc các nhóm hydrazin trong mỗi phân tử.

Ví dụ, isoxyanat thích hợp được sử dụng dưới dạng các khối tổ hợp cho nhựa polyuretan có khả năng tự oxy hóa là diisoxyanat, như 1,6-hexan diisoxyanat, isophoton diisoxyanat, toluen diisoxyanat, diphenyl diisoxyanat, và dicyclohexylmetan diisoxyanat. Triisoxyanat cũng có thể được sử dụng.

Alkyl

Thuật ngữ “nhựa alkyl” ở đây được dùng để chỉ nhựa được điều chế từ phản ứng của rượu đa chức, axit đa chức và dầu không bão hoà hoặc axit béo để tạo ra este chứa gốc axit béo không bão hoà. Mỗi liên kết không bão hoà trong este rượu polyhydric truyền liên kết ngang khả năng ảnh hưởng đến quá trình tự oxy hoá sao cho khi chế phẩm phủ của chúng được làm khô trong không khí, kết hợp với muối làm khô, thì chất phủ sẽ được tạo liên kết ngang (bằng cách tự oxy hoá) và nhờ đó làm cải thiện các đặc tính của nó, ví dụ độ bền hoá học, độ cứng và/hoặc tuổi thọ của nó.

Thuật ngữ nhựa alkyt cũng bao gồm alkyt cải biến đối với các ứng dụng cụ thể, như alkyt trên cơ sở silic, alkyt xúc biến và, quan trọng nhất là, alkyt được cải biến bằng uretan. Như vậy, nhựa alkyt có thể trên cơ sở nhựa polyeste tinh khiết (không có nhóm uretan và/hoặc amit), nhựa polyesteamit, nhựa polyeste uretan hoá, nhựa polyesteamit uretan hoá và hỗn hợp của chúng.

Ví dụ về các hợp chất rượu polyhydric hoá trị hai thích hợp là etylen glycol, 1,3-propan diol, 1,6-hexan diol, 1,12-đodecan diol, 3-metyl-1,5-pentan diol, 2,2,4-trimetyl-1,6-hexan diol, 2,2-đimetyl-1,3-propan diol, và 2-metyl-2-xyclohexyl-1,3-propan diol. Ví dụ về triol thích hợp là glyxerol, trimetylol etan, và trimetylol propan. Các rượu polyhydric thích hợp có nhiều hơn 3 nhóm hydroxyl là pentaerythritol, sorbitol, và các sản phẩm ete hoá của các hợp chất đang được đề cập, như ditrimetylol propan và đi-, tri-, và tetrapentaerythritol và/hoặc dipentaerythritol.

Theo cách khác hoặc ngoài ra, axit polycacboxylic có thể được sử dụng làm các khối tổ hợp cho các sản phẩm ngưng tụ đa không bão hoà làm khô theo kiểu oxy hoá. Ví dụ về axit polycacboxylic thích hợp bao gồm axit phtalic, axit xitric, axit fumaric, axit mesaconic, axit maleic, axit xitraconic, axit isophtalic, axit terephtalic, axit 5-terbutyl isophtalic, axit trimelitic, axit pyromelitic, axit succinic, axit adipic, axit 2,2,4-trimetyl adipic, axit azelaic, axit sebacic, các axit béo được dime hoá, axit xyclopentan-1,2-đicacboxylic, axit xyclohexan-1,2-đicacboxylic, axit 4-metylxyclohexan-1,2-đicacboxylic, axit tetrahydrophtalic, axit endometylen-xyclohexan-1,2-đicacboxylic, axit butan-1,2,3,4-tetra-cacboxylic, axit endoisopropyliden-xyclohexan-1,2-đicacboxylic, axit xyclo-hexan-1,2,4,5-tetracacboxylic, và axit butan-1,2,3,4-tetracacboxylic. Nếu muốn vậy, axit cacboxylic đang được đề cập có thể được sử dụng làm anhydrit hoặc dưới dạng este, ví dụ, este của rượu có 1-4 nguyên tử cacbon.

Ít nhất một phần nhựa alkyt là có thể tạo liên kết ngang theo kiểu oxy hoá sau khi đưa vào các hợp chất béo không bão hoà như được mô tả trên đây. Các axit béo chứa các liên kết đôi liên hợp, như axit béo dầu thầu dầu đã được loại nước, axit béo dầu chùng gỗ và/hoặc axit béo dầu cúc susi, có thể là được kể đến. Các axit béo thu được từ dầu đậu tương là đặc biệt thích hợp.

Các nhóm không bão hoà trong sản phẩm ngưng tụ đa không bão hoà làm khô theo kiểu oxy hoá có thể được đưa vào bằng các axit béo, nhưng có thể, theo cách khác hoặc ngoài ra, được đưa vào bằng một hoặc nhiều rượu polyhydric, axit cacboxylic hoặc anhydrit hoặc các khối tổ hợp khác được sử dụng, như các rượu béo đơn chức. Sản phẩm ngưng tụ đa không bão hoà làm khô theo kiểu oxy hoá có thể, ví dụ, có các nhóm bên với lượng lớn hơn 20%, ví dụ, lớn hơn 50%, hoặc lớn hơn 65% trọng lượng của sản phẩm ngưng tụ.

Ví dụ cụ thể về alkyt thích hợp là sản phẩm ngưng tụ của đầu đầu tương, anhydrit phtalic, và pentaerythritol.

Tùy ý, sản phẩm ngưng tụ đa không bão hoà làm khô theo kiểu oxy hoá có thể chứa các khối tổ hợp khác, ví dụ, có thể thu được từ axit monocacboxylic như axit pivalic, axit 2-ethylhexanoic, axit lauric, axit palmitic, axit stearic, axit 4-tertbutylbenzoic, axit xyclopentan cacboxylic, axit naphtenic, axit xyclohexan cacboxylic, 2,4-đimetyl benzoic, axit 2-metyl benzoic, axit benzoic, axit 2,2-đimetylol propionic, axit tetrahydro benzoic, và axit abietic được hydro hóa hoặc không được hydro hóa hoặc đồng phân của nó. Nếu muốn vậy, các axit monocacboxylic đang được đề cập có thể được sử dụng toàn bộ hoặc một phần dưới dạng triglyxerit, ví dụ, dưới dạng dầu thực vật, trong điều chế nhựa alkyt. Nếu muốn vậy, hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều axit monocacboxylic như vậy hoặc triglyxerit có thể được sử dụng.

Tùy ý, isoxyanat cũng có thể được sử dụng làm các khối tổ hợp cho sản phẩm ngưng tụ đa không bão hoà làm khô theo kiểu oxy hóa. Isoxyanat thích hợp bao gồm diisoxyanat, như 1,6-hexan diisoxyanat, isophoron diisoxyanat, toluene diisoxyanat, diphenyl diisoxyanat, và đixyclo-hexylmetan diisoxyanat, và triisoxyanat.

Nhựa alkyt có thể thu được bằng cách este hóa trực tiếp các hợp phần cấu tử, với tùy ý một phần của các hợp phần này đã được chuyển hóa thành các diol este hoặc các diol polyeste. Theo cách khác, các axit béo không bão hòa có thể được bổ sung dưới dạng dầu làm khô, như dầu hướng dương, dầu hạt lanh, dầu cá ngừ, dầu thầu dầu đã được loại nước, dầu dừa, và dầu dừa đã được loại nước. Phản ứng chuyển este hóa với các rượu polyhydric và, tùy ý, các khối tổ hợp khác sau đó sẽ tạo ra nhựa alkyt thành phẩm. Nói chung, phản ứng chuyển este hóa xảy ra ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 115 đến 250°C, tùy ý với các dung môi như toluen và/hoặc xylen cũng có mặt. Nói

chung, phản ứng này được tiến hành với sự có mặt của chất xúc tác chuyển este hóa. Ví dụ về các chất xúc tác chuyển este hóa thích hợp bao gồm các axit, như axit p-toluen sulphonic, hợp chất bazơ như amin, hoặc các hợp chất như canxi oxit, kẽm oxit, tetraisopropyl orthotitanat, dibutyl thiếc oxit, và triphenyl benzyl phosphonium clorua.

Quy trình chung để điều chế alkyt polyeste là đã được mô tả trong ấn phẩm “Alkyd Resin Technology” bởi T.C.Patton, Publisher John Wiley & Sons Inc. (1962), nội dung của các tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Alkyt thường được đặc trưng bởi chiều dài mạch thành phần dầu của chúng. Chiều dài mạch thành phần dầu được xác định là phần trăm trọng lượng của các khối tổ hợp axit béo (được tính theo triglyxerit của chúng) trong nhựa alkyt. Chiều dài mạch thành phần dầu dài (55% hoặc cao hơn) làm tạo ra việc làm khô bằng cách oxy hóa cải thiện, sự bám dính vào nền tốt, các đặc tính chảy mỹ mãn, độ tan tốt trong dung môi béo, và độ nhớt thấp, thậm trí với hàm lượng dung môi thấp. Tuy nhiên, các alkyt này tạo ra mức độ ngả màu vàng mạnh. Alkyt có chiều dài mạch thành phần dầu trung bình (40-55%) cũng có độ tan tốt nhưng có độ nhớt cao hơn. Các màng sơn được tạo ra từ alkyt có chiều dài mạch thành phần dầu trung bình có các đặc tính cơ học tốt hơn như độ cứng và độ bền. Alkyt có chiều dài mạch thành phần dầu ngắn (nhỏ hơn 40%) cần có các biện pháp bổ sung, như sử dụng bổ sung các chất hút ẩm hoặc nhựa amin, để thu được thời gian làm khô có thể chấp nhận được. Chất xúc tác theo sáng chế có thể được sử dụng với alkyt có chiều dài mạch thành phần dầu bất kỳ.

Tốt hơn, nếu alkyt được mô tả trong bản mô tả này có chỉ số axit của polyme thành phẩm nằm trong khoảng từ 1 đến 20 mg KOH/g nhựa, nhờ đó khiến cho chúng thích hợp để điều chế chất làm khô dạng phức chất Mn tại chỗ với nhựa alkyt.

Chế phẩm phủ có thể tự oxy hóa

Chế phẩm phủ có thể tự oxy hóa theo sáng chế có thể bao gồm môi trường lỏng, tức là dung môi có độ nhớt thấp như nước, các (đồng) dung môi hữu cơ và hỗn hợp của chúng.

Chế phẩm theo sáng chế có thể được chế hóa dưới dạng chế phẩm phủ chứa dung môi. Theo phương án này, các chất pha loãng, dễ phản ứng có thể được sử dụng để giảm hàm lượng chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) dưới 300 g/l, được gọi là chế phẩm chứa chất rắn với hàm lượng cao (hàm lượng chất rắn lớn hơn khoảng 60%). Tuy

nhiên, nó cũng thích hợp đối với các chế phẩm phủ thông thường có hàm lượng dung môi cao hơn. Trong bản mô tả này, VOC được xác định theo tiêu chuẩn Mỹ ASTM D2369 (1 giờ, 110°C). Các dung môi thích hợp là, ví dụ, dung môi thơm như toluen hoặc xylen, cũng như các dung môi béo như etyl diglycol, etyl glycol axetat, butyl glycol, butyl glycol axetat, butyl diglycol, butyl diglycol axetat, và metoxypropylen glycol axetat. Các dung môi có bán trên thị trường là, ví dụ, Shellsol^(R)D40, dung môi hydrocacbon béo có bán ở Shell, Dowanol^(R)PMA của Dow, và Solvesso^(R)-150, có bán ở ExxonMobil.

Theo cách khác, các chế phẩm theo sáng chế có thể chứa nước, có thể được sử dụng trong chế phẩm chứa nước làm khô theo kiểu oxy hóa, tùy ý bao gồm chất đồng dung môi hoặc chất làm ẩm, như glycol. Đặc biệt hữu ích đối với các chế phẩm chứa nước là các chất pha loãng dễ phản ứng với các nhóm làm ổn định ion hoặc không ion. Các nhóm này có thể, ví dụ, thu được bằng cách sử dụng các diol hoặc dieste chứa các nhóm bên cacboxyl, sulfosuccinat hoặc polyetylen glycol.

Như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, các chất hoạt động bề mặt có thể được sử dụng để trợ giúp cho việc phân tán nhựa có thể tự oxy hóa (alkyt) trong nước. Chất hoạt động bề mặt thích hợp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các chất hoạt động bề mặt anion, cation và/ hoặc không ion thông thường.

Môi trường lỏng cũng có thể chứa các chất pha loãng dễ phản ứng, tức là dung môi chứa các nhóm chức có khả năng phản ứng trong quá trình làm khô bằng polyme chứa gốc axit béo không bão hòa. Do vậy, chất pha loãng dễ phản ứng không được phản ứng một cách trực tiếp với polyme, nhưng tham gia vào quá trình làm khô. Ví dụ về các chất pha loãng dễ phản ứng như vậy là các monome vinyl được mô tả trên đây.

Theo phương án ưu tiên của sáng chế, chế phẩm theo sáng chế được sử dụng trong các chế phẩm phủ chứa dung môi.

Chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng làm sơn vecni trong hoặc có thể chứa chất tạo màu. Chất tạo màu có thể thường bao gồm chất tạo màu cản quang, như titan đioxit, kẽm oxit, kẽm oxit mạ chì, hoặc chất tạo màu tạo sắc màu, như muối than, các oxit màu vàng, các oxit màu nâu, các oxit màu nâu vàng, đất vàng nung hoặc chưa nung hoặc than nâu non, xanh lá cây crom oxit, xanh lá cây phtaloxyanin, xanh da trời

phtanonitril, xanh biếc-xanh da trời, chất tạo màu cadimi hoặc chất tạo màu crom. Các chất độn cũng có thể được bổ sung, như đất sét, silic oxit, bột talc, hoặc mica.

Ngoài ra, các chế phẩm phủ có thể còn chứa một hoặc nhiều chất phụ gia như chất làm khô thứ cấp, chất làm ổn định UV, chất đồng dung môi, chất phân tán, chất hoạt động bề mặt, chất ức chế, chất độn, các chất chống tĩnh điện, chất làm chậm ngọn lửa, chất làm trơn, chất chống tạo bọt, chất độn, chất dẻo hóa, chất chống kết đông, sáp, chất làm đặc, hoặc chất xúc biến.

Hơn thế nữa, chế phẩm phủ theo sáng chế có thể tùy ý chứa các chất chống oxy hóa khác nhau và các chất chống tạo màng như metyletylketoxim, axetonoxim butyralđoxim, dialkylhydroxylamin, xyclohexanoneoxim hoặc hỗn hợp của chúng. Khi có mặt, nồng độ của chất chống oxy hóa hoặc hợp chất chống tạo màng được áp dụng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 2% trọng lượng của hỗn hợp.

Tổng lượng của chất làm khô mangan sơ cấp có tác dụng tạo ra hoạt tính xúc tác trong chế phẩm phủ không nên lớn hơn 10% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng nhựa, tức là trọng lượng chế phẩm, và tốt hơn là nằm trong khoảng 0,001-3% trọng lượng, và thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 3% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng nhựa. Lượng chất làm khô mangan sơ cấp được tính theo lượng mangan cộng với phối tử đa răng.

Chất làm khô mangan sơ cấp có thể được sử dụng cùng với một hoặc nhiều chất làm khô bổ trợ và/hoặc chất làm khô phối hợp để tăng cường hoạt tính của chất làm khô sơ cấp này và/hoặc các đặc tính cuối của lớp phủ đã được làm khô, như độ cứng và độ ánh bóng. Chất làm khô bổ trợ tương tác với chất làm khô sơ cấp. Các chất làm khô phối hợp tạo ra các phức chất phối trí với các nhóm hydroxyl trong chế phẩm alkyl và do vậy giúp làm ổn định mạng polyme của chế phẩm alkyl. Tổng lượng của chất bổ trợ và/hoặc chất làm khô phối hợp trong chế phẩm phủ không nên vượt quá 10% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng nhựa, tức là trọng lượng chế phẩm, và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,01 tới 3% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng nhựa.

Chất bổ trợ và/hoặc chất làm khô phối hợp như vậy thường là các muối đa hóa trị chứa: bari, zircon, canxi, bismut, đồng, kẽm, sắt, kali, stronti neodim, natri hoặc liti dưới dạng cation; và, halogenua, nitrat, sulphat, cacboxylat như axetat, etylhexanoat,

octanoat và naphthenat hoặc axetoaxetonat dưới dạng anion. Các xà phòng kim loại, tan trong chất kết dính của chế phẩm phủ, có thể được kể đến; ví dụ về các xà phòng như vậy, chúng có thể được sử dụng một cách riêng biệt hoặc kết hợp, bao gồm stronti octoat, đồng octoat, zircon octoat, kẽm octoat và canxi octoat.

Ngoài các chất làm khô này, chế phẩm phủ có thể tùy ý chứa các chất tạo phức tăng tốc quá trình làm khô, ví dụ, 2, 2'-bipyridyl và 1,10-phenantrolin. Các chất tạo phức có thể được bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 3% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,1 đến 1,5% trọng lượng, tính theo tổng lượng nhựa.

Các thành phần khác có thể có mặt trong chế phẩm phủ phụ thuộc vào ứng dụng dự định của chế phẩm. Ví dụ về các thành phần này là các chất chống lắng, chất chống vũng, các chất khử khí, và các chất tương tự. Tổng lượng của các chất phụ gia khác nhau sẽ thường không quá 5% trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm phủ.

Các chế phẩm phủ theo sáng chế có thể được tạo màu hoặc không được tạo màu và có thể được sử dụng làm chất kết dính, sơn lót, lớp phủ ngoài, lớp phủ mờ có độ ánh bóng cao hoặc lớp phủ mờ, lớp phủ chống bắn, dầu chùng gỗ, sơn tường hoặc sơn sàn. Thuật ngữ “sơn” được dự định không làm giới hạn phạm vi của sáng chế và bao gồm cả sơn vecni, men và sơn bóng để dùng trong trang trí hoặc công nghiệp, nội thất hoặc ngoại thất.

Các nền thích hợp có thể được phủ bằng chế phẩm phủ có thể tự oxy hóa theo sáng chế bao gồm gỗ, nền bằng gỗ (ví dụ MDF, vỏ bào ép với nhựa dính làm vật liệu xây dựng), kim loại, đá chất dẻo và màng chất dẻo, các sợi tự nhiên và tổng hợp, thủy tinh, gốm, vữa trát, nhựa đường, bê tông, da, giấy, bột, khối xây và/hoặc tấm. Việc đưa lên các nền như vậy có thể được thực hiện bằng phương pháp thông thường bất kỳ, bao gồm trải, nhúng, phủ chảy, phun, phủ bằng con lăn, phủ bằng tấm phủ, in flexo, in chìm, và in phun mực. Để phun, có thể cần pha loãng thêm chế phẩm bằng dung môi thích hợp (ví dụ axeton).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được minh họa thêm bằng các ví dụ sau, nhưng phạm vi của sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

Thử nghiệm

Thời gian làm khô được xác định bằng cách làm khô BK trên bộ ghi BK hoặc Braive (độ dày màng ướt, 90 μm ; ASTM D5895-96). Sau khi phủ màng này lên thanh thủy tinh (bộ ghi B.K: 69 x 2,5 cm; bộ ghi Braive: 30,5 x 2,5 cm), một kim đầu tù thẳng đứng, được ép lên bởi tải trọng 5g, được đặt vào màng vừa mới được phủ và sau đó kéo qua sơn khô theo hướng song song với cạnh của thanh thủy tinh này. Ba giai đoạn của việc làm khô BK trong thử nghiệm này là như sau: a) sơn (ướt) chảy cùng nhau (san phẳng); b) sơn bắt đầu polyme hóa nhưng đường để lại bởi kim này là nhìn thấy được hoặc có thể xác định được dấu vết (vết cơ sở); và, c) việc làm khô được tiến hành đến mức đủ để màng sơn không bị kim làm bật ra (được gọi là "thời gian làm khô bề mặt".) Trong bảng 6 và trên đó, thời gian làm khô ở bước a, b và c được thể hiện, ở nhiệt độ 10 hoặc 23°C. Thời gian làm khô sau 2 hoặc 4 tuần bảo quản sơn cũng được đo. Như được thể hiện trong các bảng dưới đây, nói chung, thời gian làm khô là ngắn hơn cho thấy xu hướng tương tự. Đôi khi thời gian làm khô bị chậm lại do bảo quản.

Để thử nghiệm giai đoạn làm khô hết bám bụi và hết dính của các chế phẩm phủ được điều chế trong các ví dụ như được mô tả dưới đây, chế phẩm này được phủ lên tấm thủy tinh với độ dày màng ướt 90 μm . Các thử nghiệm về thời gian làm khô được tiến hành được bố trí cách đều nhau ở độ ẩm tương đối (RH) bằng 50 (± 5)%, nhiệt độ bằng 23 (± 2)°C và tốc độ dòng không khí 0,1 m/giây.

Thời gian hết bám bụi: thời gian hết bám bụi được xác định bằng cách làm rơi một mẫu len làm từ bông (khoảng 1 cm^3 tức là 0,1 g) lên màng đang khô từ khoảng cách 25 cm. Nếu mẫu len làm từ bông này có thể bay ra khỏi nền này ngay lập tức bởi một người thổi mà không để lại len bất kỳ hoặc dấu tích của nó trên màng này, thì màng này được xem là hết bám bụi.

Thời gian hết dính: thời gian hết dính được xác định bằng cách đặt mẫu len làm từ bông (khoảng 1 cm^3 , 0,1 g) lên màng đang khô và đặt đĩa kim loại (có đường kính 2 cm) và sau đó là đặt một tải trọng 1 kg lên mẫu len làm từ bông này (trong thời gian 10 giây). Nếu mẫu len làm từ bông có thể được lấy ra khỏi nền này bằng tay mà không để lại len bất kỳ hoặc dấu tích của nó trên màng này, thì màng này được xem là hết dính.

Sự ngả màu vàng được đo bằng sắc kế tiêu chuẩn, các kết quả được thể hiện bằng giá trị b^* theo không gian màu CIE-lab.

Khi được sử dụng trong bản mô tả này: “Mekoxim” là metyl etyl ketoxim (có bán ở Rockwood); TMTACN được sử dụng dưới dạng lỏng như vậy, không cần dung môi bổ sung (thử nghiệm: 95%); Chất làm khô Co là chất làm khô coban (10%, có bán trên thị trường ở Rockwood); Chất làm khô Ca là chất làm khô canxi (5%, có bán trên thị trường ở Rockwood); Chất làm khô Zr là chất làm khô zircon (18%, có bán trên thị trường ở Rockwood); (Chất làm khô Sr là chất làm khô stronti (18%, có bán trên thị trường ở Rockwood); và, Chất làm khô Mn là mangan octoat chất làm khô (10%, có bán trên thị trường ở Rockwood).

Các ví dụ 1-2

Đầu tiên, chế phẩm cơ sở được điều chế theo các thành phần và tỷ lệ (phần trọng lượng) được thể hiện trong bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Chế phẩm A	
Phần trọng lượng	Thành phần
63,0	Alkyl được làm biến tính polyuretan (chiều dài của mạch dầu 63%; dầu đậu tương; số axit < 2)
22,0	TiO ₂
0,5	Benton
1,5	Butyl glycol
10,5	Dung môi béo (Shellsol D40)
0,6	Mekoxim

Chế phẩm cơ sở này được trộn với các chất làm khô có bán trên thị trường sau, và nếu thích hợp, phối từ TMTACN (với lượng tính theo phần trọng lượng; tỷ lệ TMTACN: Mn là tỷ lệ mol).

Bảng 2

Chế phẩm phủ	Chế phẩm A	Ca-Chất làm khô	Co-Chất làm khô	Zr-Chất làm khô	Sr-Chất làm khô	Mn-Chất làm khô	TM-TACN	TM-TACN: Mn
Chế phẩm A	98,590	1,400	0,010	1,300				
Chế phẩm B	98,199				1,714	0,065	0,022	1:1
Ví dụ 1	98,178				1,714	0,065	0,043	2:1

Tính năng làm khô (thời gian làm khô theo phút) của các lớp phủ này được thể hiện trên bảng 3:

Bảng 3

Chế phẩm phủ	Thời gian làm khô hết bám bụi	Thời gian làm khô kết dính
A	55	720
B	45	360
1	35	85

Các ví dụ 2-13 và các thử nghiệm so sánh C-N

Chế phẩm cơ sở phủ được tạo ra, bao gồm các hợp phần sau như được nêu trong bảng 4:

Bảng 4

Tên gọi	Mô tả	Lượng (% trọng lượng)
Setal 270 SM-70	Trên cơ sở dầu đậu tương nhựa alkyt với mạch dầu dài	57,3
Nuodex Ca 5	Ca cacboxylat trong dung môi hữu cơ	2

Nuodex Zr 18	Zr cacboxylat	2
EXKIN 2	Metyl etyl ketoximin	0,5
Shellsol D40	Dầu mỏ paphta nặng đã được xử lý bằng hydro	13,6-14,3
BORCHIGEN 911	Hỗn hợp các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính	0,09
Benton SD-1	Dẫn xuất hữu cơ của đất sét bentonit	0,2
TIOXIT TR 92	Titan đioxit, rutin	23,7

Chế phẩm sơn này được bổ sung các chất làm khô sơ cấp. Các hợp phần được sử dụng là được thể hiện trong bảng 5:

Bảng 5:

Tên gọi	Mô tả
Nuodex Mn 10	Mn cacboxylat
TMTACN	1,4,7-trimetyl-1,4,7-triazaxyclononan
DryCoat	Màng khô Nuodex (phức chất hai nhân Mn(II)-TMTACN có liên kết cầu nối 3 cacboxylat và 1 cacboxylat anion)
Phức chất PF6	Chất xúc tác Dragon từ Catexel (phức chất hai nhân Mn(IV)-TMTACN có liên kết cầu nối 3 oxy và 2 PF6 anion)
Co-10	Coban cacboxylat
Bipy	2,2'-bipyridin
DryPlus	Dung dịch chứa 1,1,4,7,10,10-hexamethyltriethylentetra-amin

	(30%) trong dung môi
--	----------------------

Các thử nghiệm C-G và các ví dụ 2-13

Trong bộ thử nghiệm đầu tiên, hiệu quả từ việc tăng lượng phối tử so với lượng mangan được thể hiện, các kết quả được tóm tắt trong các bảng 6,7 và 8; thời gian làm khô BK và sự ngả màu vàng thu được từ sơn được điều chế trong khoảng 24 giờ trước khi hóa rắn; sự ngả vàng được đo sau 24 giờ làm khô ở 23°C. Bảng 6 tóm tắt các kết quả sau thời gian làm khô 3-3,5 giờ ở nhiệt độ 10°C; bảng 7, thời gian làm khô 4,5-5,25 giờ ở nhiệt độ 10°C, và bảng 8 tóm tắt các kết quả khi thời gian làm khô khoảng 9,5 giờ, giờ được chọn ở nhiệt độ 10°C. Lượng ion kim loại được thể hiện theo mg/100 g chế phẩm sơn (vì vậy, 1mg là 0,001%).

Bảng 6:

Thử nghiệm	Mn	Phối tử được bổ sung	Mn (mg)	Phối tử tương đương	Làm khô BK 10°C	Làm khô BK 23°C	Mức độ ngả màu vàng
Thử nghiệm C	Nuodex Mn 10	TMTACN	40	1	3,5	2,5	7,88
Ví dụ 2	Nuodex Mn 10	TMTACN	10	1,4	3,25	2,5	4,65
Ví dụ 3	Nuodex Mn 10	TMTACN	7,5	1,75	3,0	2,25	4,6
Ví dụ 4	Nuodex Mn 10	TMTACN	2,5	5	3,5	2,0	3,97
Ví dụ 5	Nuodex Mn 10	TMTACN	2	10	3,0	2,0	3,11
Ví dụ 6	Drycoat	TMTACN	5	2	3,5	2,25	3,49

Bảng 7:

Thử nghiệm	Mn	Phối tử được bổ sung	Mn (mg)	Phối tử tương đương	Làm khô BK 10°C	Làm khô BK 23°C	Mức độ ngả màu vàng
Thử nghiệm D	Drycoat	-	10	1	4,5	3,0	3,75
Thử nghiệm E	Nuodex Mn 10	TMTACN	10	1	4,5	3,5	3,94
Thử nghiệm F	Nuodex Mn 10	TMTACN	7,5	1	5,25	3,5	2,65
Ví dụ 7	Nuodex Mn 10	TMTACN	5	1,25	5,0	3,5	2,45
Ví dụ 8	Nuodex Mn 10	TMTACN	4	1,5	5,0	3,25	2,39
Ví dụ 9	Nuodex Mn 10	TMTACN	1	10	5,0	3,0	1,88
Ví dụ 10	Drycoat	TMTACN	1,5	5	4,25	2,75	2,05

Bảng 8:

Thử nghiệm	Mn	Phối tử được bổ sung	Mn (mg)	Phối tử tương đương	Làm khô BK 10°C	Làm khô BK 23°C	Mức độ ngả màu vàng
Thử nghiệm G	Nuodex Mn 10	TMTACN	2,5	1	9,5	6,25	2,25
Ví dụ 11	Nuodex Mn 10	TMTACN	2	1,5	9,5	6,0	1,71

Ví dụ 12	Nuodex Mn 10	TMTACN	1,5	2	9,0	6,5	1,47
Ví dụ 13	Nuodex Mn 10	TMTACN	1	5	9,0	6,25	1,38

Những kết quả này cho thấy rằng với thời gian làm khô gần như nhau, mức độ ngả màu vàng được giảm giá đáng kể nhờ việc sử dụng lượng dư phối tử. Để thu được thời gian làm khô tương đương, lượng mangan cần phải được giảm khi tăng lượng phối tử so với lượng mangan.

Các thử nghiệm H-K

Trong các thử nghiệm sau, đã thấy rằng loại phối tử amin khác với phối tử trialkyltriaindentat là không thực hiện với kết quả tốt; các ví dụ theo sáng chế là các ví dụ trong các bảng 6-8.

Bảng 9:

Thử nghiệm	Mn	Phối tử được bổ sung	Mn (mg)	Phối tử tương đương	Làm khô BK 10°C	Làm khô BK 23°C	Mức độ ngả màu vàng
Ví dụ 7	Nuodex Mn 10	TMTACN	5	1,25	5,0	3,5	2,45
Ví dụ 9	Nuodex Mn 10	TMTACN	1	10	5,0	3,0	1,88
Thử nghiệm H	Nuodex Mn 10	TMTACN DryPlus	5	1 và 9 DryPlus	4,75	3,75	4,67
Ví dụ 12	Nuodex Mn 10	TMTACN	1,5	2	9,0	6,5	1,47
Thử nghiệm I	Nuodex Mn 10	TMTACN DryPlus	1,5	1 và 9	10,5	7	1,8

				DryPlus			
Thử thử nghiệm J	Nuodex Mn 10	TMTACN Bipy	1,5	1 và 1 Bipy	11,25	8	1,68

Trong các thử nghiệm sau, hệ chất làm khô theo sáng chế được so sánh với chất làm khô coban thông thường; ví dụ theo sáng chế là ví dụ được thể hiện trong các bảng 6-8.

Bảng 10

Thử thử nghiệm	Mn	Phối tử được bổ sung	Mn (mg)	Phối tử tương đương	Làm khô BK 10°C	Làm khô BK 23°C	Mức độ ngả màu vàng
Ex 5	Nuodex Mn 10	TMTACN	2	10	3,0	2,0	3,11
Exp K	Coban-10	Không áp dụng	30mg Co		3,5	2,75	3,08

Từ việc so sánh các kết quả trong bảng 10, rõ ràng rằng ví dụ 5 cho tính năng về cơ bản là ngang bằng với chất làm khô coban thông thường khi lượng ion kim loại chuyển tiếp thấp hơn đáng kể.

Các ví dụ 14-15 và thử nghiệm L

Sơn nền nước được điều chế với các hợp phần được thể hiện trong bảng 11.

Bảng 11

Hợp phần	Nguồn cung cấp	Mô tả	% trọng lượng
Uradil AZ 554- Z-50	DSM-Resins	Nhựa alkyt, nền nước được làm dừng sự phát triển mạch	45,0
Demiwater			23,9

Aquaflow NLS 200	Hercules	Dung dịch polyete biến tính kỵ nước (HM-PAPE)	1,7
Byk 024	Byk chemie	Polysiloxan và silic oxit kỵ nước	0,1
Disperbyk 190	Byk chemie	Dung dịch copolyme khối cao phân tử	2,0
Kronos 2310	Kronos	Titan đioxit, rutin	20,2
Propylen glycol		1,2-propandi-ol	1,5
Byk 348	Byk chemie	Polydimetyl siloxan polyete đã được làm biến tính	1,0
Aquaflow NHS 300	Hercules	Dung dịch polyete biến tính kỵ nước (HM-PAPE)	2,6
DPM Glycol Ete	Dow Chemical Company	(2-metoxymetyletoxy)propanol	2,0

Chế phẩm sơn này được bổ sung mangan-cacboxylat và TMTACN như được thể hiện trong bảng 12.

Bảng 12:

Thử nghiệm	Mn (mg)	Phối tử tương đương	Làm khô BK 10°C	Làm khô BK 23°C	Sự ngả màu vàng	Độ mờ sau 24 giờ	Độ ánh bóng 20° sau 24 giờ	Độ cứng König (24 giờ)
Thử nghiệm L	5	1	4,75	3,88	3,93	111	59	4
Ví dụ 14	1,5	5	4,25	2,00	3,13	82	61	4

Ví dụ 15	1	10	4,75	2,13	2,87	76	68	5
-------------	---	----	------	------	------	----	----	---

Các thử nghiệm này cho thấy rằng hiệu quả của sáng chế cũng được quan sát trong sơn nền nước.

Các thay đổi và các cải biến khác nhau so với các phương án được ưu tiên được mô tả trong bản mô tả này sẽ trở nên dễ hiểu đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Các thay đổi và các cải biến như vậy có thể được tạo ra mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế và không làm giảm các ưu điểm vốn có của nó. Do đó, dự định rằng các thay đổi và các cải biến như vậy đều nằm trong phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

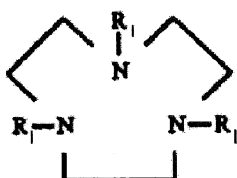
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm nhựa có khả năng tự oxy hóa và làm khô bằng không khí bao gồm:

a) chất làm khô bao gồm:

i) muối mangan bao gồm Mn^{2+} và anion X, trong đó X có công thức R_2COO^- trong đó R_2 là C_1-C_{20} alkyl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, C_6-C_{20} aryl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, hoặc gốc polyme; và

ii) 1,4,7-triazaxyclononan được thế ba lần ở vị trí 1,4,7 (L), trong đó 1,4,7-triazaxyclononan được thế ba lần ở vị trí 1,4,7 (L) này có cấu trúc chung:



trong đó R_1 là C_1-C_{20} alkyl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử, hoặc C_6-C_{20} aryl tùy ý được thế bằng các dị nguyên tử; và

trong đó 1,4,7-triazaxyclononan được thế ba lần ở vị trí 1,4,7 (L) và muối mangan (Mn) có tỷ lệ mol của L:Mn ít nhất là 1,25:1; và

b) polyme chứa các nhóm béo không bão hoà.

2. Chế phẩm nhựa theo điểm 1, trong đó R_1 là C_1-C_6 alkyl.

3. Chế phẩm nhựa theo điểm 1, trong đó R_2 là nhóm C_1-C_{20} alkyl, trong đó nhóm alkyl là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, bão hoà hoặc không bão hoà.

4. Chế phẩm nhựa theo điểm bất kì trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó tỷ lệ mol của L:Mn là nhỏ hơn 20:1.

5. Chế phẩm nhựa theo điểm 1, trong đó polyme bao gồm các nhóm béo không bão hoà được chọn từ alkyt, polyme vinyl, nhựa polyuretan, nhựa siêu phân nhánh và hỗn hợp của chúng.

6. Chế phẩm nhựa theo điểm 5, trong đó polyme bao gồm alkyt.

7. Chế phẩm phủ chứa chế phẩm nhựa theo điểm 1.

8. Chế phẩm phủ theo điểm 7, trong đó chế phẩm này chứa một hoặc nhiều chất bổ trợ và/hoặc chất làm khô phối hợp với lượng không quá 10% trọng lượng.

9. Phương pháp phủ nền, bao gồm các bước:

phủ chế phẩm phủ theo điểm 8 lên nền; và

làm khô chế phẩm phủ với sự có mặt của không khí.

10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó bước làm khô được thực hiện ở nhiệt độ môi trường.

11. Nền được phủ bao gồm chất nền được phủ bằng chế phẩm phủ theo điểm 7.

12. Chất lỏng để phủ chứa chế phẩm nhựa theo điểm 1, trong đó chất lỏng này được chọn từ nhóm bao gồm sơn, chất kết dính, sơn bóng, mực và sơn vecni.

13. Phương pháp làm khô bao gồm bước sấy bằng không khí chế phẩm nhựa theo điểm 1 bằng không khí.

14. Phương pháp làm khô theo điểm 13, trong đó:

1,4,7-triazaxyclononan được thế ba lần ở vị trí 1,4,7 (L) có mặt với lượng sao cho tỷ lệ mol của L:Mn ít nhất là 1,5:1,

15. Chế phẩm nhựa theo điểm 1, trong đó R_1 là methyl.

16. Chế phẩm nhựa theo điểm 1, trong đó R_2 là nhóm C_4 - C_{12} alkyl, trong đó nhóm alkyl là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, bão hoà hoặc không bão hoà.

17. Chế phẩm nhựa theo điểm 1, trong đó tỉ lệ mol của L: Mn thấp hơn 12:1.

18. Chế phẩm nhựa theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol của L:Mn ít nhất là 1,5:1.