



(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)



1-0036460

(51)⁷ C08F 2/00; C09D 5/00

(13) B

(21) 1-2018-05277

(22) 02/05/2017

(86) PCT/EP2017/060414 02/05/2017

(87) WO/2017/191131 09/11/2017

(30) 16167980.8 02/05/2016 EP

(45) 25/07/2023 424

(43) 25/04/2019 373A

(73) ALLNEX NETHERLANDS B.V. (NL)

Synthesebaan 1, 4612 RB BERGEN OP ZOOM, Netherlands

(72) BOHORQUEZ, Silfredo Javier (NL); MESTACH, Dirk Emiel Paula (BE).

(74) Công ty TNHH Tư vấn Phạm Anh Nguyên (ANPHAMCO CO.,LTD.)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ HỆ PHÂN TÁN POLYME ĐƯỢC LÀM ỔN ĐỊNH ANION TRONG NƯỚC, HỆ PHÂN TÁN POLYME ĐƯỢC LÀM ỔN ĐỊNH ANION TRONG NƯỚC, HỢP PHẦN PHỦ VÀ CHẤT PHỦ ĐƯỢC HÓA RẮN CÓ CHỨA HỆ PHÂN TÁN POLYME NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước bao gồm bước polyme hóa nhũ tương lần thứ nhất đối với hỗn hợp monome thứ nhất có chứa monome chức axit và về cơ bản không chứa monome chức amin để tạo oligome pha thứ nhất, trung hòa và polyme hóa nhũ tương lần thứ hai với sự có mặt của nhũ tương của pha thứ nhất của hỗn hợp monome thứ hai có chứa monome chức amin có các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian và về cơ bản không chứa monome chức axit để tạo ra pha thứ hai của polyme chức amin trong đó hai pha này không trộn lẫn và riêng rẽ. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước thu được bằng quy trình này, hợp phần phủ và chất phủ chứa hệ phân tán polyme này có các tính chất chống rò rỉ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế hệ phân tán trong nước của polyme anion có chứa cả chức amin và chức axit. Sáng chế còn đề cập đến các hợp phần phủ có chứa thêm các chất đồng kết dính có hoạt tính hoặc không có hoạt tính, cụ thể là chất làm cứng polyepoxy dưới dạng chất đồng kết dính có hoạt tính và việc sử dụng hợp phần phủ này để điều chế chất phủ có các tính chất chống rò rỉ hoặc kháng khuẩn. Hợp phần phủ trong nước theo sáng chế có đặc điểm nhanh khô và ngay khi khô nhanh chóng phát triển tính chất chống chịu nước và hóa chất tốt. Các hợp phần này hữu dụng để làm chất phủ trên gỗ, kim loại, và các bề mặt khác, dưới dạng chế phẩm có một hoặc hai thành phần.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sự kết hợp của monome không no kiểu etylen chức amin trong hệ phân tán polyme trong nước chứa thêm các monome không no kiểu etylen chức axit là khó. Ngay cả ở nồng độ thấp của monome chức amin ở độ pH nhỏ hơn 7, thường là trong trường hợp polyme hóa nhũ tương được khởi đầu bởi persulfat anion, các loại có dạng oligome cation hoặc polyme cation có thể được tạo ra để gây ra sự đông tụ hoặc sự keo tụ của polyme nhũ tương anion. Bởi vì điều này, khó tổng hợp polyme nhũ tương có chứa cả monome chức amin thế alkyl và monome chức axit mà có độ ổn định tốt.

Các hợp phần phủ dựa trên các hệ phân tán polyme anion trong nước có chứa cả chức amin và chức axit đã biết trong lĩnh vực. Tài liệu Brinkman và cộng sự (Progress in Organic Coatings, 34,1998, p.21-25) và WO 02/068551 mô tả các hệ phân tán polyme mang cả chức amin và chức axit được điều chế bằng cách sử dụng các kỹ thuật polyme hóa dung dịch thông thường, sau đó là nhũ tương hóa polyme trong nước. Có đề cập đến việc thực hiện kết hợp với hệ phân tán polyme chức epoxy để thu được các chất phủ liên kết chéo. Tuy nhiên, có một số nhược điểm đối với các hợp phần phủ này như quy trình cần thực hiện để tổng hợp polyme mang các nhóm amino và nhóm axit là

phức tạp và tốn thời gian. Ngoài ra, phải loại bỏ dung môi mà được sử dụng để polyme hóa dung dịch bằng phương thức chưng cất trong chân không, tạo ra sản phẩm thải và mất thêm chi phí. Do vậy có nhu cầu về quy trình sản xuất hệ phân tán mang bởi nước của polyme chức amin và chức axit mà dễ dàng hơn và tiết kiệm chi phí hơn.

Mahdavian và cộng sự (Adv. In Polym. Tech. 276 (2011)) mô tả nghiên cứu hoàn chỉnh để điều chế các hạt nano mang bởi nước poly (metyl metacrylat-co-butyl acrylat) được tạo chức bề mặt bằng các nhóm amino. Các phương pháp được sử dụng để điều chế hệ phân tán này bao gồm sự polyme hóa vi nhũ tương và nhũ tương được cấy hạt giống. Nhựa mủ được yêu cầu để tạo màng. Nồng độ của các nhóm chức amin và nhóm carboxylic trong polyme khá thấp lần lượt bằng 1,8% theo khối lượng và 0,03% theo khối lượng.

Các tài liệu sáng chế US 4,760,110 và US 3,404,114 mô tả quy trình polyme hóa nhũ tương có hai giai đoạn với bước trung hòa trung gian cho phép kết hợp mức cao hơn của các monome chức amino và chức axit carboxylic. Tuy nhiên, mức amino và axit tương đối thấp.

Tài liệu sáng chế EP0794018 mô tả hợp phần phủ trong nước có hệ phân tán của polyme acrylic với các nhóm chức axit và amin trong đó nhóm chức amin ở trạng thái không ion do độ pH của hệ phân tán này. Polyme chức amin và chức axit được điều chế trong bước polyme hóa đơn và mức của các monome amin và axit trong polyme thấp; hàm lượng monome amin trong các ví dụ này không cao hơn 7% theo khối lượng và hàm lượng của các monome axit trong các ví dụ này không cao hơn 2% theo khối lượng.

Do áp lực pháp lý tăng lên về việc làm giảm sự thải ra của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) từ chất phủ, vẫn có nhu cầu về hợp phần phủ trong nước có đặc điểm khô nhanh được cải thiện và nhanh chóng phát triển các tính chất chống chịu nước và hóa chất tốt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình điều chế hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước bao gồm các bước:

a. polyme hóa nhũ tương lần thứ nhất đối với hỗn hợp monome thứ nhất có chứa monome chức axit M1 có chứa các nhóm axit và ít hơn 2% theo khối lượng (so

với tổng khối lượng của hỗn hợp monome thứ nhất), tốt hơn là về cơ bản không chứa, monome chức amin M2 có chứa các nhóm amin để tạo ra hệ phân tán polyme pha thứ nhất của oligome chức axit P1 có khối lượng phân tử trung bình số $M_{n_{P1}}$ nằm trong khoảng từ 500 đến 50.000 g/mol, tốt hơn là từ 1000 đến 30.000 g/mol (như được xác định bởi GPC bằng cách sử dụng THF kết hợp với axit axetic) và nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh Fox $T_{g_{P1}}$ bằng ít nhất là 0, tốt hơn là bằng ít nhất là 10, 15 hoặc thậm chí là bằng ít nhất là 20°C,

b. bổ sung bazơ tốt hơn là bazơ dễ bay hơi, tốt hơn là amoniac, để làm tăng độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 11, tốt hơn là từ 7,5 đến 11,

c. với sự có mặt của hệ phân tán polyme pha thứ nhất polyme hóa như trong lần thứ hai đối với hỗn hợp monome thứ hai có chứa monome chức amin M2* có các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian và ít hơn 2% theo khối lượng (so với tổng khối lượng của hỗn hợp monome thứ hai), tốt hơn là về cơ bản không có monome chức axit M1 để tạo ra pha thứ hai của polyme chức amin P2 có nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh Fox $T_{g_{P2}}$ bằng ít nhất là 0°C,

d. trong đó $T_{g_{P2}}$ thấp hơn $T_{g_{P1}}$ ít nhất là 5°C, tốt hơn nữa ít nhất là 7, 10 hoặc 20°C, và

e. trong đó hệ phân tán polyme được làm ổn định anion thu được có chứa các hạt được phân tán mà trong các hạt này có pha thứ nhất và pha thứ hai riêng rẽ không trộn lẫn, trong đó Tg Fox được tính dựa trên các monome cấu thành trong các hỗn hợp monome không bao gồm các chất vận chuyển chuỗi hoặc các chất hoạt động bề mặt có hoạt tính.

Sáng chế còn đề cập đến hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước có thể thu được bằng quy trình này, cụ thể là hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước có chứa các hạt được phân tán mà trong các hạt này có hai hoặc nhiều hơn hai pha riêng rẽ, một pha có chứa oligome hoặc polyme chức axit về cơ bản không có monome chức amin và pha riêng rẽ kia có chứa polyme hoặc oligome chức amin về cơ bản không có monome chức axit và trong đó hàm lượng của monome chức amin bằng ít nhất là 4% theo khối lượng so với tổng khối lượng của các polyme hoặc oligome trong các hạt được phân tán.

Các hệ phân tán này được gọi là hệ phân tán polyme anion và được gọi là hệ phân tán “được làm ổn định anion”, có nghĩa là ở trạng thái lỏng, bề mặt của các hạt

phân tán polyme mang điện tích âm được cân bằng bởi sự có mặt của cation trong pha lỏng. Các hệ phân tán theo sáng chế rất hữu ích để điều chế các chất phủ mang bởi nước nhanh khô, cụ thể là các hợp phần phủ đối với chất phủ chức năng trên nền kim loại, chất khoáng và gỗ.

Sáng chế còn đề cập đến các hợp phần phủ có chứa hệ phân tán polyme anion trong nước theo sáng chế có hoặc không có chất đồng kết dính mà có thể là có hoạt tính (dưới dạng hệ thống phủ hai thành phần) hoặc không có hoạt tính (dưới dạng hệ thống phủ một thành phần) với các nhóm amin hoặc nhóm axit của polyme anion trong nước.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương án ưu tiên của sáng chế là hợp phần phủ hai thành phần trong nước có chứa: thành phần thứ nhất là hệ phân tán polyme trong nước anion được tạo ra bằng cách polyme hóa nhũ tương, hệ phân tán này có chứa vô số hạt polyme chứa ít nhất là hai pha polyme phân biệt P1 và P2, trong đó một pha (P1) có các nhóm chức axit treo và pha kia (P2) có các nhóm chức amin thế alkyl treo, và thành phần thứ hai là hợp chất có các nhóm chức treo mà có hoạt tính đồng thời với các nhóm chức axit và/hoặc nhóm chức amin của thành phần thứ nhất, hợp phần phủ tạo ra mạng lưới polyme liên kết chéo ngay khi khô.

Cụ thể là sáng chế đề cập đến hợp phần phủ có chứa hệ phân tán polyme anion trong nước được pha trộn với hệ phân tán trong nước của chất đồng kết dính có hoạt tính polyepoxit và việc sử dụng chúng làm chất phủ mang lại các tính chất chống rò rỉ hoặc kháng khuẩn.

Sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất chất phủ nhanh khô có các tính chất chống chịu nước và hóa chất sớm trên nền thích hợp, bao gồm các bước: áp dụng lớp của hệ phân tán polyme trong nước anion được tạo ra bằng cách polyme hóa nhũ tương gồm có vô số hạt polyme chứa ít nhất là hai pha polyme phân biệt, trong đó một pha có các nhóm chức axit treo và pha kia có các nhóm chức amin thế alkyl treo.

Bước thứ nhất của quy trình là polyme hóa nhũ tương lần thứ nhất của hỗn hợp monome thứ nhất có chứa monome chức axit M1 có chứa các nhóm axit và ít hơn 2% theo khối lượng, tốt hơn nữa là ít hơn 1% theo khối lượng và thậm chí tốt hơn nữa là ít hơn 0,5% theo khối lượng (so với tổng khối lượng của hỗn hợp monome thứ nhất) monome chức amin M2 có chứa các nhóm amin. Tốt hơn là hỗn hợp monome thứ nhất

về cơ bản không chứa monome chức amin M2 có chứa các nhóm amin bởi vì các nhóm amin sẽ làm mất ổn định hệ phân tán của oligome chức axit P1. Trong bước này nhũ tương của pha thứ nhất có oligome chức axit P1 được tạo ra có khối lượng phân tử trung bình số $M_{n_{P1}}$ nằm trong khoảng từ 500 đến 50.000 g/mol, tốt hơn là từ 1.000 đến 30.000 g/mol (như được xác định bởi sắc ký thẩm thấu gel (GPC) bằng cách sử dụng tetrahydro furan kết hợp với axit axetic). $M_{n_{P1}}$ không nên quá cao khi xét về độ nhớt của hệ phân tán oligome ở độ pH lớn hơn 6 và không nên quá thấp khi xét về việc đạt được các tính chất chống chịu hóa chất và nước đầy đủ. Oligome chức axit có nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh được tính theo phương trình Fox $T_{g_{P1}}$ bằng ít nhất là 0, tốt hơn là bằng ít nhất là 10, 15 hoặc 20°C, nhưng tốt hơn là bằng ít nhất là 30°C và có thể lớn hơn 50°C khi xét về các tính chất phù hợp dự tính. T_g Fox được tính dựa trên các monome cấu thành trong các hỗn hợp monome không bao gồm các chất vận chuyển chuỗi hoặc các chất hoạt động bề mặt có hoạt tính.

Sau đó bazơ được bổ sung, tốt hơn là bazơ dễ bay hơi, để làm tăng độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 11, tốt hơn là từ 7,5 đến 11. Trong bước b tăng độ pH để làm thủy dẻo hóa oligome chức axit và để giữ lại trong và sau bước polyme hóa lần thứ hai các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian ở trạng thái khử proton. Có thể tăng độ pH bằng cách bổ sung bazơ chẳng hạn như: amoniac; hydroxit kim loại kiềm, chẳng hạn như natri hydroxit hoặc alkyl amin bậc thấp, chẳng hạn như nhưng không bị giới hạn ở 2-methylaminoethanol, 2-dimethyletanolamin, N-metylmorpholin, N,N-diisopropyl etyl amin và trietylamin. Các bazơ dễ bay hơi, chẳng hạn như amoniac, hoặc hỗn hợp của các bazơ dễ bay hơi và các bazơ không dễ bay hơi được ưu tiên; và amoniac hoặc 2-dimethyletanolamin được ưu tiên nhất.

Với sự có mặt của hệ phân tán polyme pha thứ nhất sự polyme hóa nhũ tương lần thứ hai diễn ra bằng cách bổ sung hỗn hợp monome thứ hai có chứa monome chức amin có các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian và ít hơn 2% theo khối lượng (so với tổng khối lượng của hỗn hợp monome thứ hai), tốt hơn là về cơ bản không có monome chức axit để tạo ra pha thứ hai của polyme chức amin P2 có nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh Fox $T_{g_{P2}}$ bằng ít nhất là 0°C.

Polyme chức amin P2 có khối lượng phân tử trung bình số $M_{n_{P2}}$ mà có thể thay đổi nằm trong các khoảng giá trị rộng, thông thường là nằm trong khoảng từ 1.000 đến 1.000.000, tốt hơn là từ 10.000 đến 800.000 g/mol. Oligome giai đoạn thứ nhất P1

thường có khối lượng phân tử thấp hơn so với polyme giai đoạn thứ hai và M_{nP2} cao hơn M_{nP1} tốt hơn là bằng ít nhất là 1.000 g/mol, tốt hơn nữa là bằng ít nhất là 2.000, 4.000 hoặc 8.000 g/mol. Việc kiểm soát khối lượng phân tử được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

Các monome của hỗn hợp monome thứ nhất và thứ hai được chọn sao cho T_{gP2} thấp hơn T_{gP1} ít nhất là 5°C, tốt hơn nữa ít nhất là 7, 10 hoặc 20°C, nhưng sự chênh lệch có thể ít nhất là 25 hoặc thậm chí là 30°C. T_g Fox theo sáng chế được tính dựa trên các monome cấu thành trong các hỗn hợp monome không bao gồm các chất vận chuyển chuỗi hoặc các chất hoạt động bề mặt có hoạt tính như được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Kích thước hạt của hệ phân tán polyme thu được thường thay đổi nằm trong khoảng từ 20 đến 1000 nm, và tốt hơn là từ 50 đến 500 nm (giá trị trung bình Z như được xác định bằng quang phổ tương quan photon). Khi hệ phân tán được làm ổn định anion chức amin được sử dụng kết hợp với hệ phân tán đồng hoạt tính, có thể thích hợp nếu kích thước hạt của cả hai hệ phân tán polyme tương tự nhau.

Có thể xác định khối lượng phân tử trung bình số và theo khối lượng (M_n và M_w) của copolyme oligome P1 bằng phương thức GPC bằng cách sử dụng polyme, chẳng hạn như polystyren, có khối lượng phân tử đã biết làm chất chuẩn và tetrahydrofuran hoặc dạng kết hợp của tetrahydrofuran và axit axetic làm chất rửa giải. Đối với polyme P2, M_n và M_w được tính bằng cách sử dụng mô hình toán học được thể hiện trong chương trình máy tính được mô tả bởi C. Sayer và cộng sự (Computers and Chemical Engineering 25 (2001), 839).

T_g của các copolyme pha thứ nhất và pha thứ hai được tính theo phương trình Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956), 123). Phương trình Fox, mà đã biết rõ trong lĩnh vực, được biểu diễn bằng công thức: $1/T_g = W_1/T_g(1) + W_2/T_g(2) + W_3/T_g(3) + \dots$, trong đó $W_1, W_2, W_3, v.v.$, là các phân đoạn khối lượng của các co-monome (1), (2), và (3), (v.v.), và $T_g(1), T_g(2), T_g(3)$ dùng để chỉ các nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh của các homopolyme tương ứng của chúng (được biểu diễn theo Kelvin). Các giá trị chuyển tiếp thủy tinh đối với các homopolyme đã được nêu trong tài liệu Polymer Handbook, tái bản lần thứ 4 (người biên soạn: J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, John Wiley & Sons, Inc. 1999) có thể được sử dụng để thực hiện phép tính này. T_g được tính theo độ Kelvin có thể được chuyển đổi dễ dàng thành độ Celsius. Khi tính

T_g theo Fox, tác dụng của các thành phần cấu thành khác của polyme chẳng hạn như các monome liên kết chéo mang nhiều nhóm vinyl, các chất vận chuyển chuỗi hoặc các chất hoạt động bề mặt có hoạt tính không được tính đến. Giá trị T_g cũng không được hiệu chỉnh về ảnh hưởng khối lượng phân tử.

Không dự định làm giới hạn hình thái học của các hạt phân tán polyme được chức hóa amin thế alkyl theo sáng chế theo cách bất kỳ nào, nhưng chúng cần chứa ít nhất là hai pha polyme phân biệt; các polyme không bị trộn lẫn. Các hạt có nhiều pha có chứa ít nhất là hai pha copolyme không tương hợp lẫn nhau P1 và P2 có định dạng hình thái bất kỳ trong một số định dạng hình thái — ví dụ: lõi/vỏ; các hạt lõi/vỏ có pha vỏ bọc không hoàn toàn lõi; các hạt lõi/vỏ có vô số lõi hoặc các hạt lõi/vỏ mà trong đó lõi gồm có hai pha hoặc có hợp phần gradient. Để các polyme không tương hợp lẫn nhau cần phải có sự chênh lệch tối thiểu nhất định về các thông số độ hòa tan giữa các polyme P1 và P2. Sự chênh lệch về các thông số độ hòa tan δ_T ($\Delta\delta_T$) này của các copolyme từ mỗi pha được tính xấp xỉ bằng cách sử dụng các phương pháp kết hợp của Hoy (Hoy KL. “New values of the solubility parameters from vapour pressure data”, J. Paint Technology, 1970, 42(541):76–118) và Van Krevelen/Hoftzyer (“Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions”, 3rd edition, Amsterdam: Elsevier; 1990.) được biểu diễn bằng công thức: $\delta_T = [(\delta_{d,p})^2 + (\delta_{p,p})^2 + (\delta_{h,p})^2]^{1/2}$, trong đó $\delta_{d,p}$, $\delta_{p,p}$ và $\delta_{h,p}$ lần lượt là hệ phân tán Hansen, các thành phần hòa tan có liên kết phân cực và liên kết hydro đối với polyme (Hansen et al., “Independent calculation of the parameter components”, J. Paint Technology, 1967;39(511): 511-4). Đối với phép tính này, chỉ các thành phần cấu thành polyme như cũng được mô tả để tính T_g Fox được tính đến (tức là dựa trên các monome cấu thành trong các hỗn hợp monome không bao gồm các chất vận chuyển chuỗi hoặc các chất hoạt động bề mặt có hoạt tính). Yêu cầu cần có sự tách riêng pha giữa các polyme theo sáng chế là có δ_{TP1} chênh lệch với δ_{TP2} bằng ít nhất là 0,1, tức là $\Delta\delta_T$ bằng ít nhất là 0,1 hoặc tốt hơn là bằng ít nhất là 0,2. Tốt hơn nữa là độ chênh lệch $\Delta\delta_T$ bằng ít nhất là 0,3.

Các kỹ thuật thí nghiệm để xác minh có các pha riêng rẽ về hình thái học của các hạt phân tán polyme, cụ thể là các pha riêng rẽ P1 và P2, hay không bao gồm kính hiển vi điện tử (xem tài liệu ví dụ Winnik et al., Langmuir, Tập 9, số 8, trang 2053-65 (1993)), phân tích nhiệt cơ động học (Rearick et al., Tạp chí công nghệ sơn, Tập 68, số

862, trang 25-31 (1996)) hoặc phép đo nhiệt lượng quét vi sai (Stubbs et al., Tạp chí khoa học Polyme, Phần B: Vật lý Polyme, tập 43, số 19, trang 2790-2806 (2005).

Tốt hơn là trong quy trình theo sáng chế hỗn hợp monome thứ nhất có chứa

- a. monome chức axit M1 với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 20, tốt hơn là từ 2 đến 15, tốt hơn nữa là từ 3 đến 10% theo khối lượng,
- b. monome chức amin M2 với lượng ít hơn 1% theo khối lượng, tốt hơn là ít hơn 0,5% theo khối lượng và tốt nhất là không có monome chức amin M2,
- c. monome M3 không phải là monome chức axit và chức amin với lượng nằm trong khoảng từ 80 đến 99, tốt hơn là từ 85 đến 98% theo khối lượng, tốt hơn nữa là từ 90 đến 97% theo khối lượng, và trong đó hỗn hợp monome thứ hai có chứa
- d. monome chức amin M2* có các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 45% theo khối lượng, tốt hơn là từ 3 đến 35% theo khối lượng, và tốt hơn nữa là từ 5 đến 30% theo khối lượng,
- e. monome chức axit M1 với lượng ít hơn 1% theo khối lượng, tốt hơn là ít hơn 0,5% theo khối lượng và tốt nhất là không có monome chức axit M1,
- f. monome M3 không phải là monome chức axit và chức amin với lượng nằm trong khoảng từ 55 đến 98, tốt hơn là từ 65 đến 98% theo khối lượng, tốt hơn nữa là từ 75 hoặc 78 đến 96% theo khối lượng,

trong đó % theo khối lượng là lần lượt so với tổng khối lượng của hỗn hợp monome thứ nhất và thứ hai và trong đó tốt hơn là tổng các hàm lượng của M1, M2 và M3 trong mỗi hỗn hợp lên đến 100% theo khối lượng. Tốt hơn là monome M3 trong mục c) và f) là các monome không chứa nhóm có khả năng ion hóa và có thể tùy ý có chứa các nhóm có khả năng liên kết chéo không phải là các nhóm amin và axit. Hỗn hợp monome thứ hai không chứa monome chức amin không phải là monome chức amin M2* có các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian. Hàm lượng cao của monome chức amin trong P2 (cho là lớn hơn 25% theo khối lượng) thì khó khăn hơn khi xét về độ ổn định hệ phân tán nhưng khi xét về các tính chất chống rò rỉ hàm lượng của các monome amin M2* trong P2 được chọn càng cao càng tốt và hàm lượng lớn hơn 25, 30 hoặc thậm chí là 35% theo khối lượng là điều mong muốn và có thể đạt được trong quy trình theo sáng chế.

Hàm lượng của hỗn hợp monome thứ hai theo % theo khối lượng so với tổng của hỗn hợp monome thứ nhất và thứ hai, và theo đó hàm lượng của polyme P2 trên tổng P1+P2, thường là nằm trong khoảng từ 20 đến 80%, tốt hơn nữa là từ 25 đến 70% theo khối lượng. Hàm lượng tương đối của P2 tốt hơn là cao khi xét về việc cung cấp hàm lượng cao của nhóm amin cho các tính chất chống rò rỉ vì thế tốt hơn là hàm lượng tương đối này lớn hơn 30, 40, 50 hoặc thậm chí là lớn hơn 60% theo khối lượng. Khi xét về độ ổn định hệ phân tán hàm lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 60% theo khối lượng được ưu tiên.

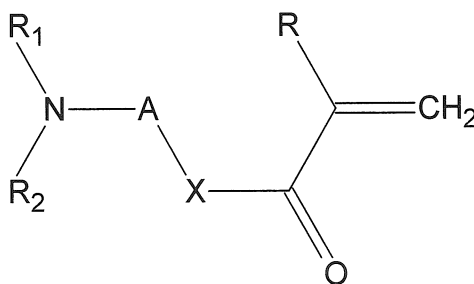
Pha thứ nhất chứa copolyme oligome P1 được tạo ra từ sự polyme hóa nhũ tương của monome chức axit M1, monome M3 và về cơ bản không có monome chức amin M2 và chất vận chuyển chuỗi để kiểm soát khối lượng phân tử. Pha thứ hai chứa copolyme P2 được tạo ra từ hỗn hợp monome thứ hai monome chức amin M2* có các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian, monome M3 và về cơ bản không có monome chức axit M1. Những lựa chọn thích hợp đối với các monome M1, M2 và M3 trong các copolyme P1 và P2 được mô tả dưới đây. Tốt hơn là monome M3 là monome về cơ bản không chứa nhóm khả năng ion hóa và có thể tùy ý có chứa các nhóm có khả năng liên kết chéo không phải là các nhóm amin và axit. “Về cơ bản không chứa” ở đây có nghĩa là ít hơn 5, tốt hơn là 2, tốt hơn nữa là ít hơn 1% theo khối lượng.

Monome vinyl chức axit M1 được sử dụng có thể được chọn rộng rãi từ axit carboxylic, axit phosphonic, axit anhydrit, monome phosphat, và các chức khác mà có khả năng phản ứng với bazơ để tạo ra muối. Các ví dụ về monome chức axit carboxylic bao gồm axit (met) acrylic, axit itaconic hoặc axit anhydrit maleic hoặc axit anhydrit xitraconic hoặc anhydrit beta-carboxyethyl acrylat, monoalkyl maleat (ví dụ monomethyl maleat và monoethyl maleat) và monoalkylxitraconat. Bên cạnh monome chức axit carboxylic monome chức axit khác cũng có thể có mặt trong hợp phần monome chẳng hạn như nhưng không bị giới hạn ở axit styren sulfonic, axit vinylbenzyl sulfonic, axit vinylsulfonic, axit acryloyloxyalkyl sulfonic (ví dụ axit acryloyloxymethyl sulfonic), axit 2-acrylamido-2-alkylalkan sulfonic (ví dụ axit 2-acrylamido-2-metyletan sulfonic), axit 2-metacrylamido-2-alkylalkan sulfonic (ví dụ axit 2-metacrylamido-2-metyletansulfonic), mono(acryloyloxyalkyl)phosphat (ví dụ, mono(acryloyloxyetyl)

phosphat và mono(3-acryloyloxypropyl) phosphat) và mono-(metacryloyloxyalkyl) phosphat.

Hàm lượng của monome chức axit có mặt trong polyme được tạo chức amin thế alkyl thay đổi, phụ thuộc vào axit được sử dụng, và phương pháp điều chế, nhưng nhìn chung hàm lượng của monome chức axit bằng 15% theo khối lượng hoặc ít hơn (dựa trên khối lượng của tổng hợp phần monome) được sử dụng trong P1. Tốt hơn là sử dụng monome chức axit với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 10% theo khối lượng trong P1. Nhóm axit carboxylic được trung hòa mang lại sự ổn định cho hệ phân tán, nhưng cũng phản ứng với epoxy. Ngoài ra các nhóm này cũng xúc tác cho phản ứng giữa epoxy và các nhóm amin. Tốt hơn là hàm lượng của axit được chọn không quá cao khi xét về việc duy trì tính chống chịu nước tốt của chất phủ thu được. Hàm lượng của các monome axit trong hệ phân tán polyme có thể bằng ít nhất là 2, 3, 6 hoặc thậm chí là 8% theo khối lượng so với khối lượng của oligome P1 và bằng ít nhất là 1, 3 hoặc thậm chí là 4% theo khối lượng so với tổng khối lượng P1 + P2.

Monome chức amin M2* có các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian được sử dụng trong hỗn hợp monome thứ hai trong quy trình theo sáng chế có thể được lựa chọn từ nhóm monome rộng. Ưu điểm của sáng chế là có thể sử dụng cả monome chứa nhóm amin hòa tan trong nước và monome chứa nhóm amin không hòa tan trong nước có sự chuyển đổi tốt mà không đông tụ. Monome chức amin M2* được ưu tiên là các monome không no kiểu etylen chức amin thế alkyl được xác định bởi cấu trúc dưới đây:



trong đó R là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, A là nhóm alkylene có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, X là oxy hoặc nitơ, tốt hơn là oxy. Mỗi R1 và R2 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 12 nguyên tử cacbon hoặc, trong trường hợp amin bậc hai bị cản trở về mặt không gian R1 là hydro và R2 là nhóm

alkyl cản trở về mặt không gian, cụ thể là R2 có chứa 4 hoặc nhiều hơn 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn là t-butyl.

Các ví dụ minh họa về monome amin thế alkyl M2* bao gồm dimethylaminoethyl acrylat và metacrylat, diethylaminoethyl acrylat và metacrylat, dimethylaminopropyl acrylat và metacrylat, dipropylaminoethyl acrylat và metacrylat, di-n-butylaminoethyl acrylat và metacrylat, di-sec-butylaminoethyl acrylat và metacrylat và di-t-butylaminoethyl acrylat và metacrylat, các monoamit của điamin của axit carboxylic không no kiểu etylen, chẳng hạn như, ví dụ, N, N-dimethylaminopropyl acrylamit và N, N-dimethylaminopropyl metacrylamit. Các monome không no kiểu etylen chức amin thế alkyl được ưu tiên nhất là dimethylaminoethyl metacrylat và para-tertiary butyl metacrylat.

Ưu điểm cụ thể của sáng chế là hàm lượng của các nhóm amin và hàm lượng của các nhóm axit trong polyme có thể cao, dẫn đến các tính chất phủ được cải thiện, cụ thể là tính chất chống rò rỉ được cải thiện, mà không gây rủi ro về tính ổn định hệ phân tán. Cụ thể là, hàm lượng của các monome amin có thể bằng ít nhất là 5, tốt hơn là bằng ít nhất là 7, 10, 15 tốt hơn nữa là bằng ít nhất là 20 hoặc thậm chí là cao hơn 30% theo khối lượng so với khối lượng của polyme P2 và bằng ít nhất là 5, 8, 10 hoặc thậm chí là bằng ít nhất là 15% theo khối lượng so với tổng khối lượng của oligome và polyme P1 + P2. Hàm lượng của các monome amin cộng thêm axit trong hệ phân tán polyme có thể bằng ít nhất là 5, 10, 15 hoặc thậm chí là bằng ít nhất là 20% theo khối lượng (so với P1 + P2).

Hàm lượng của monome amin có mặt trong hệ phân tán polyme theo sáng chế thay đổi phụ thuộc vào amin được sử dụng và phương pháp điều chế, nhưng nhìn chung hàm lượng của monome chức amin bằng 2% theo khối lượng hoặc lớn hơn (dựa trên tổng khối lượng của monome) sẽ được sử dụng. Tốt hơn là sử dụng monome chức amin với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 30% theo khối lượng, tốt nhất là, monome chức amin trong P2 với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 25% theo khối lượng. Theo phương án một thành phần, tức là không có chất đồng kết dính có hoạt tính, nhóm amin sẽ trở nên được proton hóa bởi các nhóm axit carboxylic từ pha polyme thứ nhất, do đó tạo ra liên kết chéo ion. Theo cả hai phương án một thành phần và hai thành phần sự có mặt của các nhóm amin được tạo bậc bốn hoặc được proton hóa góp phần vào các tính chất bám dính của màng phủ đã khô trên nền. Ngoài ra trong hợp phần hai thành phần

có chất đồng kết dính polyepoxit, các nhóm amin tạo ra sự liên kết chéo với các nhóm epoxy và sẽ được chuyển đổi thành chức amin được tạo bậc bốn. Nhóm tích điện dương này sẽ tạo ra phức hợp với các chất có thể chiết được từ gỗ(tanin, nhựa cây) và cũng tạo ra chức năng kháng khuẩn.

Phần còn lại của hợp phần monome được tạo thành từ monome vinyl “không ion” M3, có nghĩa là monome mà khác với các monome M1 và M2 không chứa nhóm có khả năng ion hóa. Nhìn chung tốt hơn là monome M3 được chọn từ các monome vinyl no hoặc không no béo hoặc thơm.

Monome M3 thích hợp bao gồm nhưng không bị giới hạn ở các monome vinyl không no kiểu etylen chẳng hạn như 1,3-butadien, isopren, divinyl benzen, các monome vinyl thơm chẳng hạn như styren, alpha-metyl styren; các monome vinyl chẳng hạn như acrylonitril, metacrylonitril; các vinyl halogenua chẳng hạn như vinyl clorua; các vinyliden halogenua chẳng hạn như vinyliden clorua; các vinyl este chẳng hạn như vinyl axetat, vinyl propionat, vinyl laurat; các vinyl este của axit versatic chẳng hạn như VeoVaTM9 và VeoVaTM10 (VeoVa là nhãn hiệu của Hexion); các hợp chất vinyl dị vòng; alkyl este của axit đicarboxylic không no kiểu mono-etylen chẳng hạn như đi-n-butyl maleat và đi-n-butyl fumarat và, cụ thể là, este của axit acrylic và axit metacrylic có công thức $\text{CH}_2=\text{CR}_5\text{-COOR}_4$ trong đó R_5 là H hoặc metyl và R_4 là từ C1 đến C20 được thể tùy ý, tốt hơn nữa là từ C1 đến C8, alkyl, xycloalkyl, aryl hoặc (alkyl)aryl mà còn được gọi là các monome acrylic, các ví dụ về chúng là metyl (met)acrylat, etyl (met)acrylat, butyl (met)acrylat (tất cả các đồng phân), 2-etylhexyl (met)acrylat, isopropyl (met)acrylat, propyl (met)acrylat (tất cả các đồng phân), và các hydroxyalkyl (met)acrylat chẳng hạn như hydroxyetyl (met)acrylat, 2-hydroxypropyl (met)acrylat, 4-hydroxybutyl (met)acrylat và các chất tương tự được cải biến của chúng như Tone M-100 (Tone là nhãn hiệu của Dow Chemical). Các ví dụ về monome không ion thích hợp cũng bao gồm, ví dụ, các monome acrylonitril, acrylamit, acrylamit thế alkyl hoặc hỗn hợp của chúng.

Monome M3 có khả năng liên kết chéo không ion thích hợp bao gồm alyl (met)acrylat; acrylic este và metacrylic este của diol, triol, chẳng hạn như, etylen đi(met)acrylat, 1,3-butylen đi(metacrylat), 1,6-hexan đi(met)acrylat, trimetylolpropan triacrylat; divinyl benzen; đixyclopentadienyl (met)acrylat; các monome butadien; glycidyl (met)acrylat; axetoaxetoxyetyl (met)acrylat; acrolein, metacrolein;

điaxeton(met)acrylamit; isoxyanoatoetyl metacrylat, đimetyl meta-isopropenyl benzyl isoxyanat hoặc các hỗn hợp khác của chúng. Một số monome có khả năng liên kết chéo không ion mà tạo ra sự liên kết chéo sau khi màng phủ được làm khô đòi hỏi phải có sự bổ sung của chất đồng phản ứng thích hợp vào hệ phân tán anion.

Các monome không no kiểu etylen M3 khác mà có thể được sử dụng là các monome mà chứa nhóm este có nguồn gốc từ axit béo chẳng hạn như oleyl (met)acrylat, linoleyl (met)acrylat, và linolenyl (met)acrylat, phương pháp tổng hợp các monome này được mô tả trong tài liệu J. Appl. Poly. Sci., 30, 4571-4582 (1985), các vinyl este tương tự hoặc các monome có nguồn gốc từ phản ứng cộng giữa glycidyl (met)acrylat và axit béo chẳng hạn như được đề cập trong đơn sáng chế Anh GB 2237276. Các monome này có thể tạo ra phần polyme có tính chất làm khô tự oxy hóa của copolyme vinyl. Các monome khác mà có thể được sử dụng có chứa vinyloxazolin dieste của các axit béo không no chẳng hạn như Dapro FX 521 có sẵn trên thị trường từ Elementis Specialities.

Để polyme hóa nhũ tương lần thứ nhất tốt hơn là chất hoạt động bề mặt anion và tùy ý chất hoạt động bề mặt không ion khác được bổ sung và việc polyme hóa nhũ tương lần thứ hai được thực hiện tùy ý với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt không ion có mặt từ bước thứ nhất và/hoặc được bổ sung sau bước thứ nhất trước bước thứ hai.

Các chất hoạt động bề mặt mà có thể được sử dụng trong quy trình polyme hóa nhũ tương là các chất hoạt động bề mặt ion hoặc không ion. Các ví dụ không làm giới hạn về các chất nhũ hóa anion là: kali laurat, kali stearat, kali oleat, natri đexyl sulfat, natri đodexyl sulfat, và natri rosinat. Các ví dụ về các chất nhũ hóa không ion là: các ete và các thioete alkyl và alkylaryl polyetylen glycol mạch thẳng và mạch nhánh và các ete và các thioete và nhánh alkyl và alkylaryl polypropylen glycol mạch thẳng và mạch nhánh, các alkylphenoxy-poly(etylenoxy)etanol chẳng hạn như sản phẩm cộng của 1 mol octyl hoặc nonylphenol với từ 5 đến 50 mol etylen oxit, hoặc muối kiềm hoặc muối amoni của sulfat hoặc phosphat của các sản phẩm cộng này. Ngoài ra có thể sử dụng các chất hoạt động bề mặt chứa nhóm không no kiểu olefin mà có thể tham gia vào sự polyme hóa gốc tự do. Các chất hoạt động bề mặt có khả năng polyme hóa thích hợp bao gồm các hemi-este của maleic anhydrit có công thức $M^+ \cdot OOC-CH=CHCOOR$ trong đó R là từ C6 đến C22 alkyl và M^+ là Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , hoặc amin được proton

hóa hoặc amin bậc bốn. Các ete polyoxyetylen alkylphenyl có liên kết không no kiểu etylen được bán dưới tên thương mại Noigen® RN (ex DKS Co. Ltd.) chẳng hạn như NOIGEN RN-10™, NOIGEN RN-20, NOIGEN RN-30, NOIGEN RN-40™, và NOIGEN RN-5065™ hoặc sulfat của chúng được bán dưới tên thương mại Hitenol® BC (ex DKS Co. Ltd.) chẳng hạn như HITENOL BC-10™, HITENOL BC-1025™, HITENOL BC-20™, HITENOL BC-2020™, HITENOL BC-30™. MAXEMUL™ 6106 (có sẵn từ Croda Industrial Specialties), mà có cả tính ưa nước phosphonat este và etoxy, chuỗi C18 alkyl danh nghĩa có nhóm hoạt tính acrylat. Các chất hoạt động bề mặt có hoạt tính đại diện khác có các chức phosphat este thích hợp cho các phản ứng này bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, MAXEMUL™ 6112, MAXEMUL™ 5011, MAXEMUL™ 5010 (tất cả có sẵn từ Croda Industrial Specialties). Các chất hoạt động bề mặt có hoạt tính khác thích hợp để sử dụng với các phương án khác nhau của sáng chế bao gồm natri alyloxy hydroxypropyl sulfonat (có sẵn từ Solvay-Rhodia dưới dạng SIPOMER COPS-1™), loạt ADEKA REASOAP SR/ER chẳng hạn như ADEKA REASOAP ER-10, ER-20, ER-30 và ER-40, Akeda Reasoap SR-10, SR-20, SR-30 (tất cả có sẵn từ công ty Asahi Denka) và các dẫn xuất alylsulfosuccinat (chẳng hạn như TREM LF-40™ có sẵn từ Cognis)).

Hàm lượng của chất hoạt động bề mặt được sử dụng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 15% theo khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 8% theo khối lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% theo khối lượng, đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3% theo khối lượng và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 2% theo khối lượng dựa trên khối lượng của copolyme vinyl P1+P2.

Có thể thực hiện sự polyme hóa nhũ tương lần thứ nhất bắt đầu bằng nhũ tương hạt giống mà có thể là giống nhau hoặc khác nhau về hợp phần monome của oligome axit giai đoạn thứ nhất P1. Nếu hạt giống polyme được sử dụng trong quy trình, có hợp phần monome giống như P1, polyme hạt giống này là một phần của polyme P1. Nếu hạt giống polyme được sử dụng có hợp phần monome khác với hợp phần monome của P1, ví dụ với hàm lượng monome chức axit thấp hơn, hạt giống có thể tạo ra pha khác trong các hạt phân tán và không được xem là một phần của P1 cho mục đích tính toán bất kỳ trong sáng chế này.

Sự polyme hóa nhũ tương gốc tự do của các monome vinyl đòi hỏi việc sử dụng chất khởi đầu tạo gốc tự do để khởi đầu sự polyme hóa vinyl. Các chất khởi đầu

tạo gốc tự do thích hợp bao gồm các peroxit vô cơ chẳng hạn như K, Na hoặc amoni persulfat, hydro peroxit, hoặc các percarbonat; các peroxit hữu cơ, chẳng hạn như các axyl peroxit bao gồm ví dụ benzoyl peroxit, các alkyl hydroperoxit chẳng hạn như t-butyl hydroperoxit và cumen hydroperoxit; các dialkyl peroxit chẳng hạn như di-t-butyl peroxit; peroxy este chẳng hạn như t-butyl perbenzoat và dạng tương tự; cũng có thể sử dụng hỗn hợp.

Các hợp chất peroxy trong một số trường hợp được sử dụng một cách có lợi ở dạng kết hợp với các chất khử thích hợp (hệ oxy hóa-khử) chẳng hạn như Na hoặc K pyrosulfit hoặc bisulfit, natri formaldehyt sulfoxylat, axit dinatri 2-hydroxy-2-sulfinicaxetic và axit iso-ascorbic. Các hợp chất kim loại chẳng hạn như Fe. Cũng có thể sử dụng etylen điamin tetra axetat (EDTA) làm một phần của hệ chất khởi đầu oxy hóa-khử. Cũng có thể sử dụng các chất khởi đầu chức azo. Các chất khởi đầu azo được ưu tiên bao gồm azobis(isobutyronitril), 2,2'-azo-bis(2-metyl butan nitril) (ANBN); và 4,4'-azobis(axit 4-xyanovaleric). Có thể sử dụng chất khởi đầu phân chia giữa pha nước và pha hữu cơ, ví dụ dạng kết hợp của t-butyl hydroperoxit, axit iso-ascorbic và Fe. EDTA. Hàm lượng của chất khởi đầu hoặc hệ chất khởi đầu để sử dụng là thông thường, ví dụ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 6% theo khối lượng dựa trên tổng lượng (các) monome vinyl được sử dụng.

Có thể thực hiện sự polyme hóa P2 bằng quy trình bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực chẳng hạn như lõi/vỏ, hình thái gradien, v.v. Có thể điều chế hệ phân tán polyme được tạo chức amin theo sáng chế dựa theo phương pháp bất kỳ trong một số phương pháp polyme hóa nhũ tương. Mô tả chung về các phương pháp polyme hóa nhũ tương chúng tôi viện dẫn đến “Hóa học và công nghệ polyme hóa”, Biên tập: Công ty xuất bản A. van Herk, Blackwell, 2005.

Sự kiểm soát khối lượng phân tử của các copolyme P1 và P2 có thể được tạo ra bằng cách sử dụng các chất vận chuyển chuỗi. Cụ thể là tốt hơn là thực hiện sự polyme hóa nhũ tương lần thứ nhất với sự có mặt của chất vận chuyển chuỗi để đạt được khối lượng phân tử của copolyme P1 tương đối thấp. Chất vận chuyển chuỗi thích hợp là các mercaptan và các hydrocacbon được halogen hóa. Có thể sử dụng các chất vận chuyển chuỗi xúc tác khác chẳng hạn như các Coban-chelat chẳng hạn như được sử dụng trong tài liệu N. S. Enikolopyan và đồng nghiệp, J. Polym. Chem. Ed, Tập 19, 879 (1981). Cũng có thể sử dụng dime alpha-metyl styren hoặc oligome của dime alpha-metyl

styren như được giải thích trong các tài liệu sáng chế US 2007/0043156 A1 và US 6,872,789. Phương pháp khác nữa để tổng hợp polyme với khối lượng phân tử đã xác định rõ là sử dụng diaryleten. Việc sử dụng diaryleten được mô tả chi tiết trong tài liệu W. Bremser et al, Prog. Org. Coatings, 45, (2002), 95 và JP 3135151, DE 10029802 và US 2002/0013414. Diaryleten thường được sử dụng bao gồm diphenyleten. Các chất vận chuyển chuỗi thích hợp bao gồm các mercaptan chẳng hạn như n-dodexyl mercaptan, n-octyl mercaptan, t-dodexyl mercaptan, mercapto etanol, iso-octyl thioglycolurat, từ C2 đến C8 axit mercapto carboxylic và este của chúng chẳng hạn như axit 3-mercaptopropionic và axit 2-mercaptopropionic; và các hydrocacbon được halogen hóa chẳng hạn như cacbon tetrabromua và brom triclometan. Các mercaptan được ưu tiên.

Sáng chế đề xuất hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước mới có hàm lượng nhóm amin đặc biệt cao kết hợp với các tính chất độ ổn định hệ phân tán tốt và phủ tốt. Do đó sáng chế còn đề cập đến hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước có chứa các hạt được phân tán mà trong các hạt này có hai hoặc nhiều hơn hai pha riêng rẽ, một pha có chứa oligome chức axit về cơ bản không có monome chức amin và pha riêng rẽ kia có chứa polyme chức amin về cơ bản không có monome chức axit và trong đó hàm lượng của monome chức amin bằng ít nhất là 4% theo khối lượng so với tổng khối lượng của các polyme hoặc oligome trong các hạt được phân tán.

Cụ thể là, sáng chế đề cập đến hệ phân tán polyme anion trong nước có thể thu được bằng quy trình được mô tả ở trên và cụ thể hơn là hệ phân tán polyme anion trong nước có chứa các hạt được phân tán mà trong các hạt này có pha thứ nhất và pha thứ hai riêng rẽ, trong đó

a. pha thứ nhất P1 có chứa oligome chức axit có chứa monome chức axit và có chứa ít hơn 2% theo khối lượng (so với tổng khối lượng của oligome chức axit), tốt hơn là về cơ bản không chứa monome chức amin, và có khối lượng phân tử trung bình số $M_{n_{P1}}$ nằm trong khoảng từ 500 đến 50.000 g/mol, tốt hơn là từ 1.000 đến 30.000 g/mol (như được xác định bằng GPC bằng cách sử dụng THF hoặc THF kết hợp với axit axetic) và nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh $T_{g_{P1}}$ bằng ít nhất là 0, tốt hơn là bằng 10, tốt hơn nữa là bằng 15 và tốt nhất là bằng ít nhất là 20°C, và trong đó

b. pha thứ hai P2 có chứa polyme chức amin có chứa monome chức amin M2* có các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian và ít hơn 2% theo khối lượng (so với tổng khối lượng của hỗn hợp monome thứ hai), tốt hơn là về cơ bản không chứa monome chức axit và thường có khối lượng phân tử trung bình số $M_{n_{P2}}$ nằm trong khoảng từ 1.000 đến 1.000.000, tốt hơn là từ 10.000 đến 800.000 g/mol, và nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh Fox $T_{g_{P2}}$ bằng ít nhất là 0°C,

c. hệ phân tán này có độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 11, tốt hơn là từ 7,5 đến 11,

d. trong đó $T_{g_{P2}}$ thấp hơn T_{g1} bằng ít nhất là 5°C, tốt hơn nữa là bằng ít nhất là 7, 10 hoặc 20°C,

e. trong đó tốt hơn là $M_{n_{P2}}$ cao hơn $M_{n_{P1}}$, tốt hơn là bằng ít nhất là 1.000 g/mol, tốt hơn nữa là bằng ít nhất là 2.000, 4.000 hoặc 8.000 g/mol và

f. trong đó tốt hơn là δ_{TP1} chênh lệch với δ_{TP2} bằng ít nhất là 0,1, tốt hơn là bằng ít nhất là 0,2 trong đó δ_{TP1} và δ_{TP2} là các thông số độ hòa tan Hoy của pha thứ nhất (P1) và pha thứ hai (P2),

trong đó cả hai T_g Fox dưới dạng thông số Hoy được tính dựa trên các monome cấu thành trong P1 và P2 không bao gồm các chất vận chuyển chuỗi hoặc các chất hoạt động bề mặt có hoạt tính.

Trong hệ phân tán polyme anion trong nước theo sáng chế hoặc các hợp phần phủ trong nước được tạo từ đó, về cơ bản tất cả các nhóm amin trong hệ phân tán polyme được duy trì ở trạng thái khử proton bằng cách đảm bảo độ pH của hợp phần nằm trong khoảng từ 6 đến 11, tốt hơn là từ 7,5 đến 11,0, tốt hơn nữa là từ 8,5 đến 10,5. Sự khử proton của các chức amin giúp bảo toàn độ ổn định keo của hợp phần.

Thích hợp là sử dụng hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước theo sáng chế trong các hợp phần phủ làm chất kết dính. Theo cách A) hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước không chứa hàm lượng đáng kể của chất đồng kết dính hoặc theo cách B) còn có chứa chất đồng kết dính B mà không có hoạt tính đối với các nhóm axit của oligome chức axit hoặc đối với các nhóm amin trên polyme chức amin hoặc theo cách C) còn có chứa chất đồng kết dính có hoạt tính C mà có hoạt tính với các nhóm axit của oligome chức axit hoặc với các nhóm amin trên chất kết dính polyme chức amin hoặc với cả hai hoặc theo cách D) còn có chứa cả hai chất đồng kết dính B và C. *Hàm lượng không đáng kể* theo sáng chế có nghĩa là ít hơn 5, tốt

hơn là bằng 3 hoặc 1 tốt nhất là 0% theo khối lượng của tổng lượng chất kết dính polyme anion và các chất đồng kết dính. Chất đồng kết dính có hoạt tính C tốt hơn là được chọn từ nhóm các polyepoxit có thể hòa tan trong nước hoặc có thể phân tán.

Trong hợp phần phủ theo cách A, hệ phân tán polyme anion được sử dụng làm chất kết dính duy nhất, tức là không có chất đồng kết dính, mặc dù nó có thể chứa chất phụ gia phủ thông thường như được mô tả dưới đây. Hợp phần phủ theo cách B có thể ở dạng hệ thống một thành phần có chứa hệ phân tán polyme anion được pha trộn với hệ phân tán trong nước hoặc dung dịch của chất đồng kết dính không có hoạt tính B. Trong trường hợp này hợp phần này không chứa chất đồng kết dính mà có hoạt tính đối với nhóm amin hoặc nhóm axit của copolyme P1 hoặc P2.

Hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước theo cách C tốt hơn là ở dạng hệ thống hai thành phần có chứa hai hoặc nhiều hơn hai phần trong đó một phần có chứa hệ phân tán polyme được làm ổn định anion và một phần khác có chứa dung dịch hoặc hệ phân tán trong nước của chất đồng kết dính có hoạt tính C và/hoặc của chất liên kết chéo riêng rẽ và một hoặc cả hai phần tùy ý có chứa chất đồng kết dính không có hoạt tính B.

Tốt hơn nữa là hợp phần phủ theo cách C ở dạng hệ thống hai thành phần (bộ kit của các phần) có chứa 2 hoặc nhiều hơn 2 phần trong đó một phần có chứa hệ phân tán polyme được làm ổn định anion và một phần khác có chứa hệ phân tán có chất đồng kết dính có hoạt tính C và một hoặc cả hai phần còn tùy ý có chứa chất đồng kết dính không có hoạt tính B. Trong trường hợp sau hệ phân tán polyme được làm ổn định anion tốt hơn là được pha trộn với hệ phân tán trong nước của chất đồng kết dính có hoạt tính trước khi áp dụng chất phủ. Sau khi trộn hệ hai thành phần, polyme được làm ổn định anion và chất đồng kết dính có hoạt tính có mặt trong các hạt riêng rẽ trong hệ phân tán trong nước. Theo phương án này, phản ứng với chất đồng kết dính có hoạt tính ít nhất là bị trì hoãn do sự tách riêng của các thành phần phản ứng trong các hạt khác nhau. Điều quan trọng là có sự kiểm soát đối với kích thước của các hạt riêng rẽ khác nhau theo cách C. Tốt hơn nữa là thiết kế tỷ lệ kích thước của các hạt riêng rẽ khác nhau để tránh sự phân tầng hạt trong quá trình tạo thành màng. Trong trường hợp cụ thể mà một trong số các quần thể hạt dịch chuyển đến bề mặt màng hoặc dưới đáy thì khả năng phản ứng của hệ hai thành phần có thể bị ảnh hưởng. Tốt hơn nữa là thiết kế tỷ lệ

kích thước của các hạt riêng rẽ khác nhau để cho phép phản ứng trung gian của quần thể hạt bởi sự hợp nhất và nội khuếch tán tương ứng của chúng.

Các chất đồng kết dính không có hoạt tính tốt hơn là được chọn từ nhóm của các hệ phân tán vinyl trong nước không có hoạt tính, các polyme hoặc oligome vinyl có thể hòa tan trong nước, các alkyd và nhựa polyeste có thể khử nước, nhũ tương alkyd làm khô bằng cách tự oxy hóa, nhũ tương polyeste, hệ phân tán polyuretan, hệ phân tán polyuretan đã cải biến axit béo, hệ phân tán polyme lai uretan uretan-acrylic, hệ phân tán polyme lai alkyd-acrylic và tốt hơn là không có hàm lượng đáng kể của chất đồng kết dính có hoạt tính.

Các hợp phần phủ trong nước theo sáng chế có thể tùy ý chứa các thành phần phủ bao gồm nhưng không giới hạn ở: các chất màu chẳng hạn như titan đioxit hoặc cacbon đen; các chất kéo dài chẳng hạn như canxi cacbonat, đá talc, đất sét, silic oxit và silicat; các chất độn chẳng hạn như thủy tinh hoặc các vi cầu dạng polyme, thạch anh, và cát; các chất làm đặc; các chất điều chỉnh lưu biến; các chất nhuộm; các chất cô lập; chất diệt sinh vật; chất phân tán; chất chống đông; chất làm dẻo; chất tăng cường bám dính; chất hợp nhất; chất làm ẩm; sáp; chất hoạt động bề mặt; chất phụ gia trượt; chất tạo liên kết chéo; chất khử bọt; chất tạo màu; chất bảo quản; chất bảo vệ kết đông/rã đông và chất ức chế ăn mòn.

Các chất phụ gia phủ tùy chọn khác bao gồm nhưng không bị giới hạn ở: đồng dung môi, chất màu hoạt tính, chất hấp thụ UV, chất chống oxy hóa, và chất làm ổn định. Các thành phần tùy chọn này (như mong muốn) có thể được bổ sung theo thứ tự bổ sung bất kỳ mà không gây ra sự không tương hợp giữa các thành phần. Các thành phần mà không hòa tan trong chất mang trong nước (chẳng hạn như chất màu và chất độn) có thể được phân tán trong hệ phân tán polyme hoặc chất mang trong nước hoặc đồng dung môi bằng cách sử dụng máy trộn độ trượt cao. Ưu điểm của sáng chế là có thể sử dụng chất phụ gia và thành phần sơn có sẵn thông thường.

Theo phương án C điều có lợi là tạo chế phẩm hợp phần phủ với sự có mặt của hệ phân tán polyme được làm ổn định anion và bổ sung hệ phân tán polyme có hoạt tính đồng thời trước khi áp dụng chất phủ.

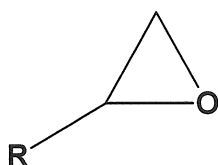
Các hợp phần phủ trong nước theo sáng chế có thể được sử dụng để cung cấp chất phủ lên nền thích hợp chẳng hạn như các sản phẩm gỗ và gỗ tái tạo, nền có tính xi

măng chẳng hạn như bê tông hoặc xi măng sợi, nhựa đường, đá, cẩm thạch, đất sét, chất dẻo, giấy, bìa cứng, và kim loại (có sắt cũng như là không có sắt). Bản chất nhanh khô của các hợp phần này làm cho chúng đặc biệt hữu dụng làm sơn đánh dấu đường và làm chất phủ bảo dưỡng cho nền mà tại đó việc phát triển nhanh chóng tính chống chịu nước là điều quan trọng.

Có thể áp dụng các hợp phần phủ trong nước theo sáng chế cho nền mong muốn bằng cách sử dụng các kỹ thuật áp dụng thông thường chẳng hạn như phun thông thường hoặc phun không có khí, lăn, quét, che màn, chảy tràn, và các phương pháp phủ nhúng. Ngay khi được áp dụng lên nền, các hợp phần phủ theo sáng chế thường được hóa rắn ở nhiệt độ môi trường, hoặc trong một số trường hợp ở nhiệt độ tăng cao tùy thuộc vào nền được sử dụng.

Theo phương án cụ thể về hợp phần phủ, hệ phân tán polyme chức amin được làm ổn định anion được kết hợp với thành phần thứ hai mang các nhóm chức mà có hoạt tính đồng thời đối với amin hoặc axit carboxylic. Thành phần có hoạt tính đồng thời thứ hai này có thể là chất đồng kết dính polyme có hoạt tính (cách C) nhưng cũng có thể là hợp chất có khối lượng phân tử thấp hoặc hợp chất riêng rẽ chỉ cung cấp các nhóm amin được tạo bậc bốn hoặc được proton hóa cho polyme được phân tán này. Phương án này được sử dụng dưới dạng hệ thống được gọi là hệ thống hai thành phần, trong đó thành phần thứ hai có hoạt tính đồng thời được bổ sung vào hệ phân tán polyme chức amin thể alkyl anion ngay trước khi áp dụng cho nền. Điều cần lưu ý nữa là độ pH của hỗn hợp pha trộn nằm trong khoảng giá trị được nêu ở trên. Một cách tùy ý chất xúc tác được bổ sung hỗn hợp để kiểm soát tốc độ phản ứng.

Nhóm chức phản ứng đồng thời được ưu tiên là nhóm epoxy:



trong đó R là nhóm bất kỳ mà có thể liên kết nhóm epoxy với khung chính mang ít nhất là một nhóm epoxy khác. Khung chính này có thể là polyme chẳng hạn như polyme cộng hợp, polyme đa trùng ngưng hoặc polyme đa cộng hợp. Hệ phân tán polyme chức polyepoxy có thể được tổng hợp trực tiếp trong nước, ví dụ bằng quy trình polyme hóa nhũ tương như được mô tả ở trên bằng cách sử dụng monome không no

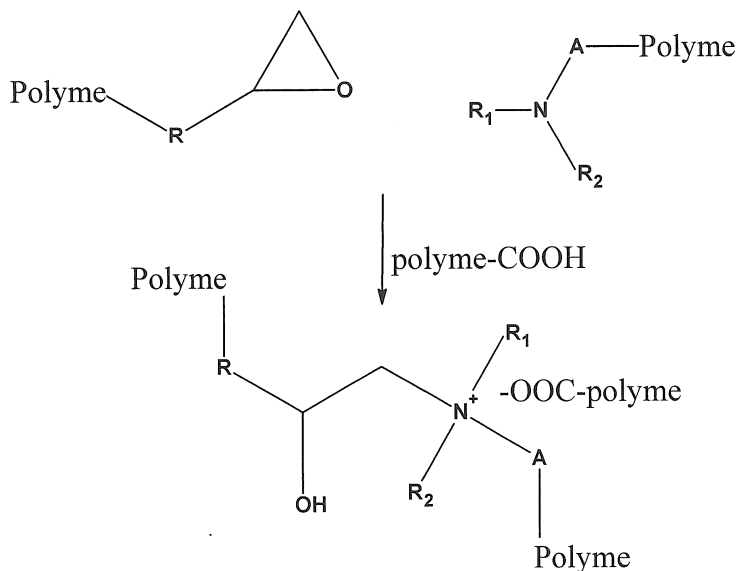
kiểu etylen có chức epoxy, hoặc có thể tổng hợp nó bằng cách sử dụng các quy trình thông thường sau đó là nhũ tương hóa trong nước. Do đó tốt hơn là hợp phần phủ có chứa chất đồng phản ứng được chọn từ nhóm của các polyepoxit. Các polyepoxit được sử dụng trong sáng chế có thể là các chất mang nhóm epoxy đa chức có thể hòa tan trong nước hoặc phân tán trong nước, các tiền polyme hoặc polyme hoặc hỗn hợp của chúng, với điều kiện là chúng có thể so sánh được với hệ phân tán anion theo sáng chế này.

Các ví dụ không làm giới hạn về các polyepoxit hòa tan trong nước là các glyxiđyl ete của rượu đa chức chẳng hạn như 1,4-butanediol diglyxiđyl ete, etylen glycol diglyxiđyl ete, polyetylen glycol diglyxiđyl ete, glycerol polyglyxiđyl ete, sorbitol polyglyxiđyl ete, v.v. Có thể tạo ra các polyepoxit mà được phân tán trong nước bằng các phương thức polyme hóa nhũ tương bằng cách sử dụng glyxiđyl metacrylat làm co-monomer chức epoxy.

Các phương pháp để tổng hợp hệ phân tán acrylic chức epoxy được nêu ví dụ trong tài liệu GB 2,206,591 B hoặc WO 01/74930. Hệ phân tán polyme chức epoxy cũng có sẵn trên thị trường từ Allnex Netherlands BV dưới các tên thương mại Setaqua 8550, Setaqua 8554 và Setaqua 8555.

Nhựa epoxy gồm có các sản phẩm phản ứng của bisphenol A hoặc bisphenol F với epiclohydrin, cũng có thể được tạo nhũ tương trong nước bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt bên ngoài hoặc bên trong. Các sản phẩm có sẵn trên thị trường được cấp bởi ví dụ Hexion như EPI-REZ™ Epoxy Waterborne Resins hoặc từ Allnex dưới tên thương mại Bekopox® EP.

Khi các nhóm chức của hệ phân tán polyme chức amin anion phản ứng với các nhóm epoxy từ hệ phân tán polyme trong nước có hoạt tính đồng thời hoặc nhũ tương, liên kết chéo của polyme xảy ra do, trong số các nguyên nhân khác, phản ứng sau đây:



Phản ứng giữa chức epoxy và chức amin thế alkyl dẫn đến sự tạo ra liên kết chéo amin được tạo bậc bốn, do đó truyền chức cation cho màng phủ. Sự có mặt của chức amin được tạo bậc bốn trong chất phủ đã khô có thể có lợi vì nó có thể truyền các tính chất nhất định cho chất phủ chẳng hạn như ngăn ngừa sự dịch chuyển của các loại axit từ nền qua chất phủ, chẳng hạn như các loại có thể chiết tách được từ gỗ và mắt gỗ chẳng hạn như tanin và nhựa cây, hoặc các tính chất kháng khuẩn. Phản ứng khác có thể xảy ra là phản ứng giữa các nhóm axit carboxylic có mặt trong hệ phân tán chức amin được làm ổn định anion và các nhóm epoxy của chất đồng phản ứng. Do đó hợp phần phủ đặc biệt thích hợp để sử dụng trong các hợp phần phủ và chất phủ mang lại các tính chất chống rò rỉ hoặc kháng khuẩn. Để đạt được mục đích đó các hợp phần phủ thường có chứa các chất phụ gia chống rò rỉ, cụ thể là kẽm oxit. Các hợp phần phủ theo sáng chế có các tính chất chống rò rỉ nội tại và do đó cần ít hoặc không cần các chất phụ gia chống rò rỉ, cụ thể là hàm lượng ít hơn 50 % của hàm lượng mà thường dùng theo dự tính, tốt hơn là về cơ bản không chứa chất phụ gia chống rò rỉ, tốt hơn là ít hơn 5, 4, 3 hoặc thậm chí là ít hơn 1% theo khối lượng so với tổng khối lượng của hợp phần phủ.

Sáng chế còn đề cập đến chất phủ được hóa rắn có các tính chất chống rò rỉ hoặc kháng khuẩn được cải thiện có chứa hợp phần phủ được hóa rắn theo sáng chế; tốt hơn là có ít hoặc không có chất phụ gia chống rò rỉ, có chứa các nhóm amin được tạo bậc bốn hoặc được proton hóa, tốt hơn là nhóm muối amoni bậc bốn từ phản ứng của các nhóm amin của polyme anion và các nhóm epoxy của chất đồng kết dính có hoạt tính. Ngoài ra sáng chế đề cập đến việc sử dụng hệ phân tán polyme được làm ổn định

anion trong nước theo sáng chế để điều chế hợp phần phủ để điều chế chất phủ có các tính chất chống rò rỉ hoặc kháng khuẩn.

Ví dụ thực hiện sáng chế:

Các monome được sử dụng:

Chữ viết tắt	Tên hóa học	Tg homopolyme (K)
n-BA	n-Butyl acrylat	219
MMA	Metyl metacrylat	378
MAA	Axit metacrylic	501
STY	Styren	373
DMAEMA	N,N-đimetyl aminoethyl metacrylat	292
GMA	Glycidyl metacrylat	340

Các nguyên liệu được sử dụng khác:

Chữ viết tắt	Tên hóa học	Bản chất hóa học
Chất hoạt động bề mặt 1	Natri lauryl sulfat	Chất hoạt động bề mặt anion
Chất hoạt động bề mặt 2	Reasoap TM SR-1025 (có sẵn từ Adeka)	Chất hoạt động bề mặt anion có hoạt tính
Chất hoạt động bề mặt 3	Synperonic TM PE/F68 (có sẵn từ Croda)	Chất hoạt động bề mặt không ion
OM	n-Octyl mercaptan	Chất vận chuyển chuỗi kỵ nước
ME	2-Mercapto etanol	Chất vận chuyển chuỗi ưa nước
FF6	Bruggolite TM FF6 M (có sẵn từ Brueggemann Chemical)	Chất khử
PAQ	Proxel TM AQ (có sẵn từ Lonza)	Dung dịch chất diệt sinh vật gốc benzoisithiazolon.
APS	Amoni persulfat	Chất khởi đầu gốc tự do
TBHP	Tertiary-Butyl hydroperoxit (70% trong nước)	Chất khởi đầu gốc tự do
DMEA	Đimetyl etyl etanol amin	Bazơ

Các phương pháp thử nghiệm được sử dụng:

Xác định khối lượng phân tử

Khối lượng phân tử và sự phân bố khối lượng phân tử được xác định bằng cách sử dụng sắc ký loại trừ kích thước. Thiết bị loại trừ kích thước được sử dụng là hệ thống

Alliance gồm có bơm, bộ lấy mẫu tự động và bộ tiết lưu khí Heli (Degasys DG-1210 từ Uniflows), được lắp cùng với Cột PLgel 5 μ m MIXED-C 600x7,5 mm và cột bảo vệ Plgel 5 μ m (50 x 7,5 mm - Polymer Laboratories). Lò Cột (Separations Analytical Instruments) được thiết lập ở nhiệt độ 30°C. Tetrahydrofuran (THF - Extra Dry, Biosolve 206347) + axit axetic 2% (Baker 6052) được sử dụng làm chất rửa giải ở tốc độ dòng bằng 0,8 ml/phút. Cacbon disulfua (Backer) được sử dụng làm chất đánh dấu. Chỉ số khúc xạ Waters 410 được sử dụng làm bộ phát hiện. Thể tích phun là 100 μ l ở nồng độ bằng 1,5 mg/ml. Chuẩn polystyren (Polymer Laboratories, Easical PS-1, 2010-0501 (M nằm trong khoảng từ 580 g/mol đến 8.500.000 g/mol) và Easical PS-2, 2010-0601 (M nằm trong khoảng từ 580 g/mol đến 400.000 g/mol) được sử dụng để hiệu chỉnh bằng cách sử dụng đa thức bậc ba. Phần mềm được sử dụng để phân tích dữ liệu là Empower (Waters).

Xác định nhiệt độ tạo màng tối thiểu (minimum film-formation temperature - MFT)

Xác định nhiệt độ tạo màng tối thiểu (MFT) bằng cách sử dụng Rhopoint MFFT-Bar 60 mà có khoảng giới hạn nhiệt độ là từ 0°C đến 60°C. Màng được áp dụng có độ dày màng ẩm bằng 25 micromet. MFT là nhiệt độ thấp nhất mà tại đó màng không thể hiện các vết nứt.

Xác định kích thước hạt

Xác định kích thước hạt bằng sự tán xạ ánh sáng động bằng cách sử dụng Malvern Zetasizer mẫu Nano-S90. Giá trị trung bình Z được báo cáo làm kích thước hạt. Đường kính trung bình Z là đường kính thủy động học trung bình và được tính theo Tiêu Chuẩn Quốc Tế về sự tán xạ ánh sáng động ISO13321.

Xác định độ pH

Đo độ pH bằng cách sử dụng dụng cụ đo độ pH Proline QIS.

Xác định độ cứng Koenig

Đo độ cứng Koenig theo ASTM D 4366 sau khi áp dụng màng ẩm 100 μ m lên thủy tinh và làm khô màng ở nhiệt độ 23°C/độ ẩm tương đối 45% trong thời gian 7 ngày.

Xác định độ chống chịu cà phê

Đánh giá độ chống chịu cà phê như sau: Áp dụng màng ẩm 125 μ m lên thẻ Leneta®. Làm khô màng ở nhiệt độ 23°C ở độ ẩm tương đối bằng 45% trong thời gian

24 giờ và sau đó làm khô bằng nhiệt ở nhiệt độ 50°C trong thời gian 16 giờ. Tạo dung dịch cà phê bằng cách sử dụng cà phê bột Nescafe® Original (4 gam) và nước sôi (100 gam). Dung dịch cà phê được để nguội đến nhiệt độ trong phòng trước khi áp dụng giọt nhỏ lên mảnh cắt hình vuông của bông nhồi; sau đó phủ nó bằng kính đồng hồ lên màng sơn được làm khô trên phần màu trắng của thẻ Leneta®. Sau đó loại bỏ vết cà phê sau khoảng thời gian được chọn và vết màu được lau chùi bằng vải ẩm để loại bỏ phần cà phê còn lại bất kỳ. Sau đó dấu vết còn lại được đánh giá theo bề ngoài và được phân loại theo độ nghiêm trọng của nó, từ 5 (không thể thấy rõ vết màu) đến 1 (nhìn thấy rất rõ vết màu cà phê).

Xác định độ chống chịu nước

Đánh giá độ chống chịu nước như sau: áp dụng nước khử khoáng lên thẻ Leneta® mà đã được chuẩn bị theo cách giống như được mô tả cho thử nghiệm cà phê. Sau thời gian thử nghiệm cần thiết nước được loại bỏ và vết thử nghiệm được phục hồi trong thời gian 1 giờ trước khi đánh giá theo bề ngoài. Mức đánh giá từ 5 đến 1 được cho tùy thuộc vào độ nghiêm trọng của dấu vết để lại trên bề mặt màng. 5 - dấu vết không nhìn thấy rõ đến 1 - hư hỏng bề mặt nghiêm trọng.

Ví dụ 1.A: Điều chế hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước giai đoạn thứ nhất.

Nạp vào bình phản ứng 3,5 lít với 1253,0 g nước khử khoáng, sau đó bổ sung 7,8 g chất hoạt động bề mặt 1; trộn lẫn chúng trong khí nitơ và gia nhiệt lên nhiệt độ 80°C. Nhũ tương monome với thành phần trong Bảng 1 được điều chế song song. Khi đạt đến nhiệt độ mong muốn, 105 g nhũ tương monome cùng với 0,2 g APS trong 10,0 g nước khử khoáng được bổ sung vào bình phản ứng. Phần còn lại của nhũ tương monome và dung dịch của 7,8 g APS và 358,1 g nước khử khoáng lần lượt được cấp vào bình phản ứng trong 180 phút và 200 phút (ở nhiệt độ 85°C). Sau quy trình cấp vào bình phản ứng được giữ trong thời gian 60 phút, sau đó bổ sung dung dịch amoniac trong nước 25% theo khối lượng để tăng độ pH lên đến giá trị bằng 8. Hệ phân tán có hàm lượng chất rắn bằng 26% và kích thước hạt bằng 28 nm. M_n được đo bởi GPC và T_g được tính theo Fox của polyme lần lượt là 17,286 g/mol và 19°C. Thông số độ hòa tan tính được δT là $19,43 (J/m^3)^{1/2}$

BẢNG1:

Các thành phần	Hàm lượng (g)
Nước khử khoáng	295,50
Chất hoạt động bề mặt 2	42,1
MMA	402,1
n-BA	358,1
MAA	67,2
OM	8,6
ME	4,3

1.B Điều chế hệ phân tán polyme chức amin được làm ổn định anion giai đoạn thứ hai.

Nạp vào bình phản ứng 3,5 lít với 841,3 g hệ phân tán polyme trong nước anion giai đoạn thứ nhất từ ví dụ 1.A và gia nhiệt lên đến nhiệt độ 70°C trong khí nitơ. Sau khi đạt đến nhiệt độ mong muốn; nạp vào bình phản ứng với dung dịch trong nước của TBHP (1,5 g trong 12,4 g nước khử khoáng) và 0,62 g chất hoạt động bề mặt 3. Hỗn hợp monome với thành phần được mô tả trong Bảng 2 được cấp trong 100 phút vào bình phản ứng. Song song với đó dung dịch chất khử trong nước gồm có 1,04 g FF6 và 124,4 g nước khử khoáng, được cấp vào trong thời gian 120 phút. Bình phản ứng được làm nguội xuống nhiệt độ 60°C sau đó lần lượt bổ sung mẽ nước khử khoáng 1,1% theo khối lượng và TBHP 47,1% theo khối lượng và dung dịch chất khử trong nước (dựa trên lần bổ sung ban đầu ở nhiệt độ 70°C). Bình phản ứng được làm nguội xuống nhiệt độ 40°C và dung dịch của 4,5 g dung dịch chất diệt sinh vật (PAQ) và 6,0 g nước khử khoáng được bổ sung. Hệ phân tán có hàm lượng chất rắn bằng 37%, kích thước hạt bằng 244 nm, monome chức axit 3,5% theo khối lượng và monome chức amin 12,3% theo khối lượng (trên polyme rắn P1+P2).

Sự chênh lệch về khối lượng phân tử trung bình số giữa polyme giai đoạn thứ nhất và giai đoạn thứ hai ΔM_{n1B-1A} được xác định là 2418 g/mol, sự chênh lệch về nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh giữa polyme giai đoạn thứ nhất và giai đoạn thứ hai ΔT_{g1B-1A} như được tính theo phương trình Fox là 19°C và sự chênh lệch giữa thông số độ hòa tan được tính giữa polyme giai đoạn thứ nhất và giai đoạn thứ hai $\Delta \delta_{1B-1A}$ là 0,38 (J/m³)^{1/2}.

BẢNG 2:

Các thành phần	Khối lượng (g)
MMA	62,2
n-BA	124,4
STY	37,3
DMAEMA	62,19

Các ví dụ từ 2 đến 4: Điều chế các hệ phân tán polyme chức amin được làm ổn định anion khác.

Tạo ra các hệ phân tán chức axit/amin hai giai đoạn khác bằng cách sử dụng quy trình được mô tả trong ví dụ 1B bằng cách sử dụng các nguyên liệu thô từ bảng 3.

BẢNG 3.

	Thành phần	ví dụ 2	ví dụ 3	ví dụ 4
Trước khi nạp	Hệ phân tán từ ví dụ 1.A	1347,00	1280,00	1208,00
Dung dịch oxy hóa	TBHP	0,74	1,05	1,31
	Nước khử khoáng	1,77	1,70	1,60
Chất hoạt động bề mặt	Chất hoạt động bề mặt 3	0,28	0,41	0,51
Hỗn hợp monome giai đoạn thứ 2	MMA	77,70	111,00	139,80
	n-BA	33,30	47,50	59,89
	STY	11,10	15,86	19,96
	DMAEMA	22,20	31,72	39,93
Dung dịch khử	FF6	0,53	0,74	0,93
	Nước khử khoáng	3,55	3,40	9,00
Chất diệt sinh vật	PAQ	7,50	4,50	4,50

Các tính chất của hệ phân tán polyme thu được được nêu trong bảng 4. Sự chênh lệch giữa T_g của polyme giai đoạn thứ nhất và giai đoạn thứ hai đối với tất cả các mẫu đều bằng 19°C và sự chênh lệch về thông số độ hòa tan được tính $\Delta\delta_T$ là $0,29 (\text{J/m}^3)^{1/2}$.

BẢNG 4. Các tính chất của hệ phân tán polyme chức amin được làm ổn định anion.

Ví dụ	% Monome chức amin trên polyme rắn P1+P2	Kích thước hạt (nm)	Hàm lượng chất rắn (%)	Độ pH	MFFT (°C)
2	4	47	32,1	8,8	17,0
3	6	54	32,5	9,0	23,0
4	7	71	36,5	9,0	27,0

Ví dụ so sánh 5: Điều chế hệ phân tán polyme chức amin được làm ổn định anion một giai đoạn theo US5,709,714 ví dụ 8 có bao gồm DMAEMA.

Nạp vào bình phản ứng 3,5 lít với 589,2 g nước khử khoáng, sau đó bổ sung 7,8 g chất hoạt động bề mặt 1; trộn lẫn chúng trong khí nitơ và gia nhiệt lên đến nhiệt độ 80°C. Nhũ tương monome có thành phần được nêu trong bảng 5 được điều chế song song. Khi đạt đến nhiệt độ mong muốn, 33,4 g MMA và 8,4 g n-BA cùng với 1,2 g APS hòa tan trong 10,0 g nước khử khoáng được bổ sung vào bình phản ứng. Để hệ thống cho phản ứng trong thời gian 15 phút. Sau giai đoạn tạo hạt giống này, nhũ tương monome và dung dịch của 3,0 g APS, 5,9 g natri bicacbonat và 294,6 g nước khử khoáng lần lượt được cấp vào bình phản ứng trong 180 phút và 200 phút (ở nhiệt độ 85°C). Sau quy trình cấp vào, bình phản ứng được giữ trong thời gian 60 phút sau đó bổ sung dung dịch amoniac (10,3 g amoniac 25% theo khối lượng + 106 g nước khử khoáng). Bình phản ứng được làm nguội xuống nhiệt độ 40°C và dung dịch của 4,5 g PAQ và 5,0 g nước được bổ sung. Hệ phân tán có hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 25 đến 28% (phần còn lại của chất rắn thu được dưới dạng khối đông tụ trong bộ lọc 60 µm) và kích thước hạt nằm trong khoảng từ 1.300 đến 1.500 nm.

BẢNG 5:

Các thành phần	Hàm lượng (g)
Nước khử khoáng	353,5
Chất hoạt động bề mặt 1	6,4
Chất hoạt động bề mặt 2	6,4
MMA	94,3
n-BA	178,2
MA	29,5

STY	294,6
DMAEMA	196,4

Ví dụ 6: Điều chế hệ phân tán polyme chức amin thế alkyl được làm ổn định anion giai đoạn thứ hai. Ảnh hưởng của nồng độ amin.

Nạp vào bình phản ứng nhỏ 70 ml (theo chuỗi) với 59,05 g hệ phân tán polyme trong nước anion giai đoạn thứ nhất từ ví dụ 1A và gia nhiệt đến nhiệt độ 70°C trong khí nitơ. Sau khi đạt đến nhiệt độ mong muốn; nạp vào bình phản ứng với dung dịch trong nước của TBHP (0,05 g + 0,08 g nước khử khoáng) và 0,02 g chất hoạt động bề mặt 3 hòa tan trong 0,08 g nước khử khoáng. Hỗn hợp monome có thành phần được mô tả trong Bảng 6 (tương ứng với mỗi bình phản ứng từ 1 đến 4) được cấp trong 100 phút. Song song với đó dung dịch chất khử trong nước (0,04 g FF6 + 0,16 g nước khử khoáng) được cấp vào trong thời gian 120 phút. Các bình phản ứng được làm nguội xuống nhiệt độ 60°C sau đó bổ sung mẻ của TBHP và dung dịch chất khử trong nước lần lượt là 95,5% theo khối lượng và 100,0% theo khối lượng (dựa trên lần bổ sung ban đầu ở nhiệt độ 70°C). Các bình phản ứng được làm nguội xuống nhiệt độ 40°C và các hệ phân tán được lọc qua 60 µm. Các đặc điểm của các hệ phân tán được thể hiện trong Bảng 6.

BẢNG 6:

	Ví dụ			
Hợp phần monome	6a	6b	6c	6d
MMA	5,12	5,12	5,12	5,12
n-BA	2,19	2,19	2,19	2,19
STY	0,73	0,73	0,73	0,73
DMAEMA	0,21	0,47	0,95	1,48
Đặc điểm				
Kích thước hạt (nm)	81	72	65	67
Độ pH	9,1	9,2	9,3	9,3
Hàm lượng chất rắn (%)	30,40	31,50	31,40	33,20
MFT (°C)	17	17	20	22

Các ví dụ này chứng tỏ rằng nồng độ cao của monome chức amino có thể được copolyme hóa trong các hợp phần theo sáng chế.

Ví dụ so sánh 7: Điều chế hệ phân tán polyme chức amin được làm ổn định anion bằng cách pha trộn

Trong bước thứ nhất, hệ phân tán một giai đoạn chức amino được điều chế mà không có các nhóm axit carboxylic như sau: nạp vào bình phản ứng 3,5 lít với 747,0 g nước khử khoáng, sau đó bổ sung 1,5 g chất hoạt động bề mặt 3; trộn lẫn chúng trong khí nitơ và gia nhiệt đến nhiệt độ 80°C. Nhũ tương monome có thành phần được nêu trong Bảng 7 được điều chế song song. Khi đạt đến nhiệt độ mong muốn, 5% theo khối lượng nhũ tương monome cùng với 0,8 g APS trong 5,0 g nước khử khoáng được bổ sung vào bình phản ứng. Phần còn lại của nhũ tương monome và dung dịch của 5,6 g APS, 5,05 g natri bicacbonat và 80,0 g nước khử khoáng lần lượt được cấp vào bình phản ứng trong 120 phút và 150 phút (ở nhiệt độ 80°C). Sau quy trình cấp bình phản ứng được giữ trong thời gian 60 phút ở nhiệt độ 85°C. Hệ phân tán có hàm lượng chất rắn bằng 35 %, kích thước hạt bằng 217 nm và độ pH bằng 8,7.

BẢNG 7:

Các thành phần	Hàm lượng (g)
Nước khử khoáng	232,8
Chất hoạt động bề mặt 2	30,8
MMA	331,3
n-BA	142,0
STY	47,4
DMAEMA	94,7

Do đó hệ phân tán chức amino mang bởi nước thu được được pha trộn trong điều kiện khuấy theo các tỷ lệ khác nhau với hệ phân tán polyme trong nước anion từ ví dụ 1A. Đặc điểm của các hệ phân tán này được mô tả trong Bảng 8.

BẢNG 8:

	Ví dụ				
Tỷ lệ pha trộn (amino/axit carboxylic)	9a	9b	9c	9d	9e
Khối lượng hệ phân tán chức amin theo Bảng 7 và quy trình được mô tả ở trên (g)	80	60	50	40	20
Khối lượng polyme từ ví dụ 1A (g)	20	40	50	60	80

Đặc điểm					
Kích thước hạt (nm)	1170	218	226	220	214
Độ pH	8,7	8,7	8,9	9,0	9,1
Hàm lượng chất rắn (%)	33,3	31,4	30,5	29,6	28
MFT (°C)	37	36	32	6	3
Độ ổn định	không ổn định	không ổn định	không ổn định	ổn định	ổn định

Từ các kết quả này rõ ràng là có lợi khi điều chế P2 với sự có mặt của P1.

Ví dụ 8: Điều chế hệ phân tán được tạo chức epoxy.

Nạp vào bình phản ứng 3,5 lít với 632,3 g nước khử khoáng, sau đó bổ sung 0,42 g chất hoạt động bề mặt 1; trộn lẫn chúng trong khí nitơ và gia nhiệt lên đến nhiệt độ 72°C. Nhũ tương monome có thành phần được nêu trong bảng 9 được điều chế song song. Khi đạt đến nhiệt độ mong muốn, 5% theo khối lượng nhũ tương monome cùng với 26,1 g TBHP hòa tan trong 35,8 g nước khử khoáng được bổ sung vào bình phản ứng. Sau đó dung dịch chất khử trong nước (0,86 g FF6 + 28,6 g nước khử khoáng) được bổ sung dưới dạng mẻ. Để hệ thống cho phản ứng trong thời gian 30 phút. Phần còn lại của nhũ tương monome và song song đó là dung dịch chất khử trong nước (5,9 g FF6 + 128,2 g nước khử khoáng) được cấp vào lần lượt trong thời gian 180 phút và 195 phút. Các thành phần chứa trong bình phản ứng được làm nguội xuống nhiệt độ 65°C sau đó bổ sung mẻ có 1,7 g TBHP và dung dịch chất khử trong nước (1,8 g FF6 + 15 g nước khử khoáng). Bình phản ứng được giữ trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ 85°C. Hệ phân tán có hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 50 đến 52%, kích thước hạt bằng 245 nm và độ pH bằng 8,1.

BẢNG 9:

Các thành phần	Hàm lượng (g)
Nước khử khoáng	554,5
Chất hoạt động bề mặt 3	61,6
MMA	540,8
n-BA	505,8
OM	4,2
ME	30,7

Glycidyl metacrylat	359,0
---------------------	-------

Ví dụ 11: Thử nghiệm hiệu suất áp dụng.

Các hệ phân tán từ các ví dụ từ 2 đến 4 và từ 6a đến 6d được tạo chế phẩm thành chất phủ trong suốt bằng cách bổ sung 4% theo khối lượng butyl diglycol trong điều kiện khuấy liên tục để cải thiện sự tạo thành màng. Áp dụng các chế phẩm như được mô tả ở trên và đánh giá. Các kết quả thử nghiệm được thể hiện trong bảng 10.

BẢNG 10:

Chất phủ trong suốt dựa trên hệ phân tán từ ví dụ	Bề ngoài màng	Độ bóng 20°(G.U.)	Độ cứng Koenig 7 ngày (s)	Độ chống chịu chà phê (1 giờ)	Độ chống chịu nước (24 giờ)
2	Trong suốt	68	60	4,5	4,5
3	Trong suốt	67	90	4	4,5
4	Trong suốt	70	94	4	4,5
6a	Trong suốt	72	80	5	4,5
6b	Trong suốt	71	85	5	4,5
6c	Trong suốt	74	92	5	4,5
6d	Trong suốt	73	93	5	4,5
9d (so sánh)	Mù	61	64	5	2
9e (so sánh)	Mờ	68	79	5	2,5

Thí nghiệm này chứng tỏ rằng các hợp phân theo sáng chế tạo ra màng bóng, đồng nhất có các tính chất chống chịu nước và vết màu tốt.

Các ví dụ từ 12 đến 17: Chất phủ được nhuộm màu có hai thành phần.

Điều chế chất phủ hai thành phần được nhuộm màu bằng cách sử dụng các thành phần được nêu trong bảng 11. Trước hết điều chế bazơ nghiền bằng cách khuấy trộn độ trượt cao đến khi thu được độ mịn nhỏ hơn 10 µm. Trong giai đoạn để lắng hệ phân tán chức amin được làm ổn định anion cùng với butyl diglycol được bổ sung. Đây là thành phần A của chất phủ. Trước khi áp dụng thành phần B được bổ sung vào thành phần A trong điều kiện khuấy.

BẢNG 11:

	Thành Phần	Chức năng	ví dụ 12	ví dụ 13	ví dụ 14	ví dụ 15	ví dụ 16	ví dụ 17
--	------------	-----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Thành phần A	Bazo nghiền	Nước khử khoáng	Dung môi	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00
		Disperbyk 190*	Chất phân tán	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00
		Kronos 2310**	Chất màu	189,00	189,00	189,00	189,00	189,00	189,00
		Byk 024***	Chất khử bột	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	Đề lạng	Hệ phân tán từ ví dụ 2	Nhựa	230,00	230,00				
		Hệ phân tán từ ví dụ 3	Nhựa			230,00	230,00		
		Hệ phân tán từ ví dụ 4	Nhựa					230,00	230,00
		Butyl diglycol	Dung môi	9,20	9,20	9,20	9,20	9,20	9,20
Thành phần B		Setaqua 8550****	Nhựa	230,00		230,00		230,00	
		Hệ phân tán từ ví dụ 8	Chất liên kết chéo		230,00		230,00		230,00

* Chất phân tán chất màu từ Byk Chemie

** Titan đioxit từ Kronos Inc.

***Chất khử bột từ Byk Chemie

****Hệ phân tán acrylic chức epoxy từ Allnex Netherlands B.V.

Các hợp phần phủ được áp dụng như được mô tả ở trên, được hóa rắn và đánh giá. Các kết quả được nêu trong bảng 12.

BẢNG 12:

Các tính chất chống chịu		ví dụ 12	ví dụ 13	ví dụ 14	ví dụ 15	ví dụ 16	ví dụ 17
	nước (1 giờ)	5	5	5	5	4	5
	Amoniac (25% trong nước) (1 giờ)	5	4	5	4	3	5
	Cà phê (1 giờ)	4	3	4	3	4	3
	Độ cứng Koenig (s) (sau 7 ngày)	66	55	70	58	78	51

Các ví dụ từ 18 đến 22: Điều chế hệ phân tán polyme chức amin được làm ổn định anion khác. Ảnh hưởng của mercaptan và phương thức bổ sung monome chức amin.

Tạo ra các hệ phân tán chức axit/amin hai giai đoạn khác bằng cách sử dụng quy trình được mô tả trong ví dụ 1B bằng cách sử dụng các nguyên liệu thô từ bảng 13.

BẢNG 13

	Thành Phần	ví dụ 18	ví dụ 19	ví dụ 20	ví dụ 21	ví dụ 22
trước khi nạp	Hệ phân tán từ ví dụ 1.A	1142,00	1105	1139	1054	1051
dung dịch oxy hóa	TBHP	1,29	1,25	1,29	1,36	1,36
	nước khử khoáng	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
chất hoạt động bề mặt	Chất hoạt động bề mặt 3	0,51	0,49	0,50	0,52	0,52
Hỗn hợp monome giai đoạn thứ 2	MMA	139,10	134,60	138,80	155,20	154,70
	n-BA	59,61	57,69	59,47	38,80	38,69
	STY	19,86	19,22	19,82	19,40	19,34
	DMAEMA*	39,74	38,47	39,66	58,20	58,03
	OM	-	-	2,55	-	2,65
	ME	-	-	1,28	-	1,32
dung dịch khử	FF6	0,88	0,85	0,88	0,93	0,93
	nước khử khoáng	91,08	72,21	90,80	23,86	23,79
chất diệt sinh vật	PAQ	4,47	4,33	4,50	4,33	4,33

(* 90% của tổng DMAEMA được bổ sung dưới dạng nguyên liệu cấp tính khiết sau 60 phút cấp liệu trước khi tạo nhũ tương, cả hai cấp ở tốc độ cấp liệu như nhau)

BẢNG 14. Các tính chất của hệ phân tán polyme chức amin được làm ổn định anion.

Ví dụ	% monome chức	Kích thước hạt (nm)	Hàm lượng chất rắn (%)	Độ pH	MFFT (°C)
-------	---------------	---------------------	------------------------	-------	-----------

	amin trên polyme rắn P1+P2				
18	7,3	117	33,8	9,3	27
19	7,3	136	35,3	9,3	25
20	7,3	86	34,3	8,9	17
21	10,8	214	32,5	9,2	29
22	10,8	160	31,0	9,2	24

Các tính chất của hệ phân tán polyme thu được được nêu trong bảng 14. Sự chênh lệch giữa T_g của polyme giai đoạn thứ nhất và giai đoạn thứ hai đối với tất cả các mẫu xấp xỉ 18-20°C và sự chênh lệch về thông số độ hòa tan được tính $\Delta\delta_T$ là 0,29 (J/m³)^{1/2}.

Các ví dụ từ 23 đến 24: Điều chế các hệ phân tán polyme chức amin được làm ổn định anion khác. Ảnh hưởng của sự trung hòa DMEA.

Tạo hệ phân tán chức axit/amin hai giai đoạn khác bằng cách sử dụng quy trình được mô tả trong ví dụ 1B bằng cách sử dụng các nguyên liệu thô từ bảng 15. Trong các ví dụ sau đây trung hòa polyme P1 bằng cách sử dụng DMEA thay cho amoniac.

BẢNG 15:

	Thành Phần	ví dụ 23	ví dụ 24
Trước khi nạp	Hệ phân tán từ ví dụ 1.A được trung hòa bằng DMEA	1240	1237
Dung dịch oxy hóa	TBHP	1,10	1,29
	nước khử khoáng	1,50	1,50
Chất hoạt động bề mặt	Chất hoạt động bề mặt 3	0,42	0,42
Hỗn hợp monome giai đoạn thứ 2	MMA	99,86	99,60
	n-BA	36,34	36,25
	STY	15,92	16,78
	DMAEMA*	65,71	65,55
	OM	-	2,16

	ME	-	1,08
dung dịch khử	FF6	0,77	0,77
	nước khử khoáng	28,30	28,20
chất diệt sinh vật	PAQ	3,78	3,78

(* 90% của tổng DMAEMA được bổ sung dưới dạng nguyên liệu cấp tinh khiết sau 60 phút cấp liệu trước khi tạo nhũ tương, cả hai cấp ở tốc độ cấp liệu như nhau)

BẢNG 16. Các tính chất của hệ phân tán polyme chức amin được làm ổn định anion.

Ví dụ	% monome chức amin trên polyme rắn P1+P2	Kích thước hạt (nm)	Hàm lượng chất rắn (%)	Độ pH	MFFT (°C)
23	12,5	59	38,2	9,2	11
24	12,5	57	38,0	9,2	8

Các tính chất của hệ phân tán polyme thu được được nêu trong bảng 16. Sự chênh lệch giữa T_g của polyme giai đoạn thứ nhất và giai đoạn thứ hai đối với tất cả các mẫu xấp xỉ 18-20°C và sự chênh lệch về thông số độ hòa tan được tính $\Delta\delta_T$ là 0,29 (J/m³)^{1/2}.

Các ví dụ từ 25 đến 27: Điều chế các hệ phân tán polyme chức amin được làm ổn định anion khác. Ảnh hưởng của nồng độ P1.

Tạo hệ phân tán chức axit/amin hai giai đoạn khác bằng cách sử dụng quy trình được mô tả trong ví dụ 1B bằng cách sử dụng các nguyên liệu thô từ bảng 17.

BẢNG 17:

	Thành Phần	ví dụ 25	ví dụ 26	ví dụ 27
Trước khi nạp	Hệ phân tán từ ví dụ 1.A	1108	966	875
Dung dịch oxy hóa	TBHP	1,20	1,43	1,60
	nước khử khoáng	1,50	1,50	1,50
Chất hoạt động bề mặt	Chất hoạt động bề mặt 3	0,49	0,54	0,58

Hỗn hợp monome giai đoạn thứ 2	MMA	126,20	140,50	151,5
	n-BA	31,54	49,36	60,81
	STY	18,36	34,82	37,56
	DMAEMA*	80,90	61,47	58,71
	OM	-	-	-
	ME	-	-	-
Dung dịch khử	FF6	0,88	0,77	1,04
	nước khử khoáng	22,58	28,30	27,11
Chất diệt sinh vật	PAQ	4,11	4,56	4,92

(* 90% của tổng DMAEMA được bổ sung dưới dạng vật liệu tinh khiết sau 60 phút cấp liệu trước khi tạo nhũ tương, cả hai vật liệu ở tốc độ cấp liệu như nhau)

BẢNG 18. Các tính chất của hệ phân tán polyme chức amin anion.

Ví dụ	% monome chức amin trên polyme rắn P1+P2	Kích thước hạt (nm)	Hàm lượng chất rắn (%)	Độ pH	MFFT (°C)
25	15,0	186	29,3	9,31	29
26	12,0	331	34,0	9,31	35
27	12,0	254	35,9	9,28	32

Các tính chất của hệ phân tán polyme thu được được nêu trong bảng 18. Sự chênh lệch giữa T_g của polyme giai đoạn thứ nhất và giai đoạn thứ hai đối với tất cả các mẫu xấp xỉ 18-22 °C và sự chênh lệch về thông số độ hòa tan được tính $\Delta\delta_T$ là 0,30 (J/m³)^{1/2}.

Các ví dụ từ 28 đến 37: Thử nghiệm hiệu suất rò rỉ mắt gỗ

Miếng ván gỗ thông có các mắt gỗ được phủ bằng cách nhúng miếng ván trong sơn. Để khô bằng cách dựng thẳng đứng trong thời gian 15 phút, sau đó là 16 giờ ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó các miếng ván được phủ bằng sơn phủ gốc Setaqua 6785 có sẵn từ Allnex Netherlands B.V. Lớp phủ 250 gam/m² được áp dụng bằng cách quét.

Làm khô nhanh trong 1 giờ, sau đó là làm khô 16 giờ ở nhiệt độ 50°C. Sau đó các miếng ván được đặt trong QUV có chiếu xạ UV-A. Chu kỳ: 4 giờ 60°C + UV-A, 4 giờ 40°C + hóa đặc. Kiểm tra các miếng ván thường xuyên về sự rò rỉ mất gỗ.

BẢNG 19. Các chế phẩm sơn.

	Thành Phần	Chức năng	ví dụ 28	ví dụ 29	ví dụ 30	ví dụ 31	ví dụ 32	ví dụ 33	ví dụ 34	ví dụ 35	ví dụ 36	ví dụ 37
Thành phần A	Nước khử khoáng: butyl glycol 1:1	Dung môi	4,10	4,10	4,10	4,10	4,10	4,10	4,10	4,20	4,20	4,20
	Hệ phân tán ví dụ 18	Nhựa	30,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Hệ phân tán ví dụ 19	Nhựa	-	30,00	-	-	-	-	-	-	-	-
	Hệ phân tán ví dụ 20	Nhựa	-	-	30,00	-	-	-	-	-	-	-
	Hệ phân tán ví dụ 21	Nhựa	-	-	-	30,00	-	-	-	-	-	-
	Hệ phân tán ví dụ 22	Nhựa	-	-	-	-	30,00	-	-	-	-	-
	Hệ phân tán ví dụ 23	Nhựa	-	-	-	-	-	30,00	-	-	-	-
	Hệ phân tán ví dụ 24	Nhựa	-	-	-	-	-	-	30,00	-	-	-

Thành phần B	Hệ phân tán ví dụ 25	Nhựa	-	-	-	-	-	-	-	30,00	-	-
	Hệ phân tán ví dụ 26	Nhựa	-	-	-	-	-	-	-	-	30,00	-
	Hệ phân tán ví dụ 27	Nhựa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30,00
	Setaqua 8550 *	Chất liên kết chéo	53,20	53,23	53,23	37,26	37,26	29,81	29,81	26,61	29,81	29,81
	Nước khử khoáng	Dung môi	5,00	5,50	4,50	-	-	2,00	2,00	-	-	-
Tổng hàm lượng chất rắn (%)			39,97	40,10	39,97	39,77	39,10	40,00	39,91	37,00	39,20	39,97

Bảng 19 thể hiện sự tạo chế phẩm sơn dùng cho quy trình nhúng phủ các miếng ván gỗ thông. Bảng 20 thể hiện các kết quả về hiệu suất rò rỉ mắt gỗ. Các miếng ván gỗ thông được đánh giá theo bề ngoài để đánh giá sự rò rỉ trên các mắt gỗ. Thời gian đánh giá dừng lại khi các mắt gỗ có mặt trong miếng ván thể hiện sự rò rỉ rõ rệt. Có thể cần lưu ý rằng các hệ phân tán được phát triển có thể được sử dụng làm chất phủ lót để làm giảm khả năng xảy ra của sự rò rỉ mắt gỗ.

BẢNG 20:

	ví dụ 28	ví dụ 29	ví dụ 30	ví dụ 31	ví dụ 32	ví dụ 33	ví dụ 34	ví dụ 35	ví dụ 36	ví dụ 37
không nhìn thấy sự rò rỉ mắt gỗ trong thời gian (giờ)	24	24	24	24	4	4	3	24	164	240

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước bao gồm các bước:

a) polyme hóa nhũ tương lần thứ nhất đối với hỗn hợp monome thứ nhất có chứa monome chức axit (M1) có chứa các nhóm axit và ít hơn 2% theo khối lượng (so với tổng khối lượng của hỗn hợp monome thứ nhất) monome chức amin (M2) có chứa các nhóm amin để tạo ra hệ phân tán polyme pha thứ nhất của oligome chức axit (P1) có khối lượng phân tử trung bình số ($M_{n_{P1}}$) nằm trong khoảng từ 500 đến 50.000 g/mol (như được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC) bằng cách sử dụng Tetrahydrofuran (THF) kết hợp với axit axetic) và nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh Fox $T_{g_{P1}}$ bằng ít nhất là 0°C,

b) bổ sung bazơ để tăng độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 11,

c) với sự có mặt của hệ phân tán polyme pha thứ nhất (P1) polyme hóa nhũ tương lần thứ hai đối với hỗn hợp monome thứ hai có chứa monome chức amin (M2*) có các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian và ít hơn 2% theo khối lượng (so với tổng khối lượng của hỗn hợp monome thứ hai) monome chức axit (M1) để tạo ra pha thứ hai của polyme chức amin (P2) có nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh Fox $T_{g_{P2}}$ bằng ít nhất là 0°C,

d) trong đó $T_{g_{P2}}$ thấp hơn $T_{g_{P1}}$ ít nhất là 5°C, và

e) trong đó hệ phân tán polyme được làm ổn định anion thu được có chứa các hạt được phân tán mà trong các hạt này có pha thứ nhất và pha thứ hai riêng rẽ không trộn lẫn, trong đó T_g Fox được tính dựa trên các monome cấu thành trong các hỗn hợp monome không bao gồm các chất vận chuyển chuỗi hoặc các chất hoạt động bề mặt có hoạt tính.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó δ_{TP1} chênh lệch với δ_{TP2} ít nhất là 0,1, trong đó δ_{TP1} và δ_{TP2} là các thông số độ hòa tan Hoy của pha P1 và P2, trong đó thông số Hoy được tính dựa trên các monome cấu thành trong các hỗn hợp monome không bao gồm các chất vận chuyển chuỗi hoặc các chất hoạt động bề mặt có hoạt tính.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme chức amin (P2) có khối lượng phân tử trung bình số ($M_{n_{P2}}$) nằm trong khoảng từ 1.000 đến 1.000.000 và trong đó ($M_{n_{P2}}$) cao hơn ($M_{n_{P1}}$).

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó hỗn hợp monome thứ nhất có chứa:

a) monome chức axit (M1) với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 20% theo khối lượng,

b) monome chức amin (M2) với lượng nhỏ hơn 1% theo khối lượng,

c) monome (M3) không phải là các monome chức axit và chức amin với lượng nằm trong khoảng từ 80 đến 99% theo khối lượng,

và trong đó hỗn hợp monome thứ hai có chứa:

d) monome chức amin (M2*) có các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 45% theo khối lượng,

e) monome chức axit (M1) với lượng nhỏ hơn 1% theo khối lượng,

f) monome (M3) không phải là các monome chức axit và chức amin với lượng nằm trong khoảng từ 55 đến 98% theo khối lượng,

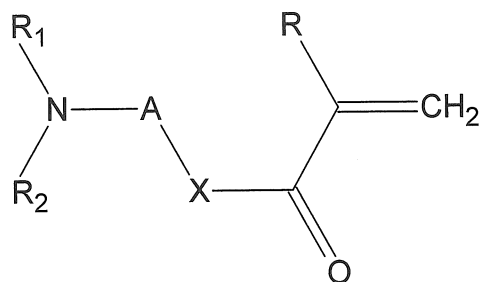
trong đó % theo khối lượng lần lượt là so với tổng khối lượng của hỗn hợp monome thứ nhất và thứ hai,

trong đó hàm lượng của hỗn hợp monome thứ hai theo % theo khối lượng so với tổng lượng hỗn hợp monome thứ nhất và thứ hai là nằm trong khoảng từ 20 đến 80% theo khối lượng, và

trong đó monome (M3) là monome về cơ bản không chứa các nhóm có khả năng ion hóa.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó để polyme hóa nhũ tương lần thứ nhất, chất hoạt động bề mặt anion và tùy ý chất hoạt động bề mặt không ion khác được bổ sung và sự polyme hóa nhũ tương thứ hai được thực hiện tùy ý với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt không ion có mặt từ bước thứ nhất và/hoặc được bổ sung sau bước thứ nhất trước bước thứ hai.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó monome chức amin (M2*) có các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian là monome không no kiểu etylen chức amin thế alkyl được xác định bởi công thức I:



công thức I

trong đó R là hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, A là nhóm alkylen có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, mỗi R1 và R2 độc lập là nhóm alkyl có từ 1 đến 12 nguyên tử cacbon và, trong trường hợp amin bậc hai bị cản trở về mặt không gian, R1 là hydro và R2 là nhóm cản trở về mặt không gian có chứa 4 hoặc nhiều hơn 4 nguyên tử cacbon và X có thể là oxy hoặc nitơ.

7. Hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, bao gồm các hạt được phân tán có bên trong các hạt này pha thứ nhất và pha thứ hai tách biệt, trong đó:

a) pha thứ nhất bao gồm oligome chức axit (P1) bao gồm monome chức axit và bao gồm ít hơn 2% khối lượng (so với tổng khối lượng của oligome chức axit) monome chức amin (M2) và có khối lượng phân tử trung bình số ($M_{n(P1)}$) nằm trong khoảng từ 500 đến 50.000 g/mol (như được xác định bằng GPC bằng cách sử dụng THF kết hợp với axit axetic) và nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh Fox T_{gP1} bằng ít nhất là 0°C, và trong đó:

b) pha thứ hai bao gồm polyme chức amin (P2) bao gồm monome chức amin ($M2^*$) có các nhóm amin bậc hai hoặc nhóm amin bậc ba bị cản trở về mặt không gian và ít hơn 2% khối lượng (so với tổng khối lượng của hỗn hợp monome thứ hai) monome chức axit (M1) và có nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh Fox T_{gP2} bằng ít nhất là 0°C,

c) hệ phân tán này có pH nằm trong khoảng từ 6 đến 11,

d) trong đó T_{gP2} thấp hơn T_{gP1} ít nhất là 5°C, và

e) trong đó δ_{TP1} chênh lệch với δ_{TP2} ít nhất là 0,1, trong đó δ_{TP1} và δ_{TP2} là các thông số độ hòa tan Hoy của pha thứ nhất và pha thứ hai, trong đó cả hai T_g Fox là thông số Hoy được tính dựa trên các monome cấu thành trong hỗn hợp monome không bao gồm các chất vận chuyển chuỗi hoặc các chất hoạt động bề mặt có hoạt tính.

8. Hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước theo điểm 7, trong đó hàm lượng của monome chức amin bằng ít nhất là 4% theo khối lượng so với tổng khối lượng của các polyme hoặc oligome trong các hạt được phân tán.
9. Hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 8, trong đó theo lựa chọn A) không chứa hàm lượng đáng kể của chất đồng kết dính hoặc theo lựa chọn B) còn có chứa chất đồng kết dính B mà không có hoạt tính đối với các nhóm axit của oligome chức axit hoặc đối với các nhóm amin trên polyme chức amin hoặc theo lựa chọn C) còn có chứa chất đồng kết dính có hoạt tính C mà có hoạt tính với các nhóm axit của oligome chức axit hoặc với các nhóm amin trên chất kết dính polyme chức amin hoặc với cả hai hoặc theo lựa chọn D) còn có chứa cả hai chất đồng kết dính B và C, trong đó hàm lượng không đáng kể có nghĩa là nhỏ hơn 5% theo khối lượng của tổng lượng chất kết dính polyme anion và các chất đồng kết dính.
10. Hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước theo điểm 9, trong đó theo lựa chọn B) ở dạng hệ một thành phần có chứa hệ phân tán polyme được làm ổn định anion được pha trộn với hệ phân tán hoặc dung dịch trong nước của chất đồng kết dính không có hoạt tính hoặc theo lựa chọn C) ở dạng hệ hai thành phần có chứa hai hoặc nhiều hơn hai phần trong đó một phần có chứa hệ phân tán polyme được làm ổn định anion và một phần khác có chứa dung dịch hoặc hệ phân tán trong nước của chất đồng kết dính có hoạt tính C và/hoặc có chất liên kết chéo riêng rẽ và một phần hoặc cả hai phần có chứa tùy ý chất đồng kết dính không có hoạt tính B.
11. Hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước theo điểm 9 hoặc 10, trong đó chất đồng kết dính có hoạt tính C được chọn từ nhóm của các polyepoxit có thể hòa tan trong nước hoặc có thể phân tán.
12. Hợp phần phủ có chứa hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 11 và các chất phụ gia phủ khác.
13. Chất phủ được hóa rắn có chứa hệ phân tán polyme được làm ổn định anion trong nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 11 có chứa các nhóm amin được tạo bậc bốn hoặc được proton hóa.