



(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)



1-0040318

(51)^{2020.01} C09D 5/16

(13) B

(21) 1-2020-03557

(22) 13/07/2018

(86) PCT/EP2018/069083 13/07/2018

(87) WO 2019/115021 A1 20/06/2019

(30) 17207444.5 14/12/2017 EP

(45) 25/06/2024 435

(43) 25/09/2020 390

(73) Akzo Nobel Coatings International B.V. (NL)

Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, the Netherlands

(72) SINCLAIR-DAY, John David (GB); REYNOLDS, Kevin John (GB); CAIRNS, Cait Marie (GB); HAMILTON, Lindsay (GB); PARRY, Alison Louise (GB);

DUNFORD, Graeme (GB); PRICE, Clayton (GB).

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

(54) NỀN ĐƯỢC PHỦ HỆ PHỦ NHIỀU LỚP VÀ QUY TRÌNH CHỐNG HÀ BÁM TRÊN VẬT THỂ NHÂN TẠO BẰNG CÁCH SỬ DỤNG HỆ PHỦ NHIỀU LỚP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến nền được phủ với hệ phủ nhiều lớp bao gồm:

a) lớp lót tùy chọn được phủ lên nền và kết tụ từ chế phẩm phủ lót;

b) lớp phủ liên kết được phủ lên nền hoặc lên lớp lót tùy chọn, kết tụ từ chế phẩm phủ liên kết bao gồm polyme kết dính có thể thu được bằng cách đồng trùng hợp hỗn hợp các monome chưa bão hòa kiểu etylen, polyme kết dính bao gồm các nhóm chức alkoxysilyl có thể đóng rắn; và

c) lớp phủ trên cùng được phủ lên lớp phủ liên kết, lớp phủ trên cùng được kết tụ từ chế phẩm phủ tránh hà thể lỏng không nước bao gồm hệ nhựa có thể đóng rắn bao gồm i) polyme có thể đóng rắn có mạch chính được chọn từ polyuretan, polyete, polyeste, polycarbonat hoặc hợp chất lai của hai hoặc nhiều trong số các hợp chất đó, và có ít nhất một nhóm alkoxysilyl cuối mạch hoặc treo, và tùy chọn ii) chất đóng rắn và/hoặc chất xúc tác, trong đó chế phẩm phủ tránh hà thể lỏng không nước hầu như không chứa polysiloxan có thể đóng rắn.

Sáng chế còn đề xuất quy trình chống hà bám vào bề mặt vật thể nhân tạo.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến nền được phủ với hệ phủ nhiều lớp và quy trình chống hà bám trên vật thể nhân tạo bằng cách sử dụng hệ phủ nhiều lớp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các kết cấu nhân tạo như thân tàu thuyền, phao, giàn khoan, thiết bị xưởng sửa chữa tàu, giàn khoan sản xuất dầu, thiết bị nuôi trồng thủy sản và lưới đánh bắt và ống, được nhúng chìm trong nước, hoặc có nước chảy qua, dễ bị bám bẩn do sinh vật nước như tảo lục và tảo nâu, ốc xà cừ, trai, và tương tự (hà bám). Các kết cấu như vậy thường bằng kim loại, nhưng cũng có thể được chế tạo từ các vật liệu kết cấu khác như bê tông, nhựa tăng cường sợi thủy tinh, hoặc gỗ. Hà bám như vậy gây phiền toái cho thân tàu thuyền, vì làm tăng trở lực ma sát trong quá trình chuyển động qua nước. Do đó tốc độ giảm và tiêu thụ năng lượng tăng. Hà bám cũng gây phiền toái cho các kết cấu tĩnh chẳng hạn như chân giàn khoan và sản xuất dầu khí, giàn khoan tĩnh chế và lưu trữ, trước hết lớp hà bám dày cản trở sóng và dòng chảy, có thể gây ra các ứng suất không thể lường trước và có khả năng nguy hiểm tiềm tàng trong kết cấu và, thứ hai, vì hà bám khiến việc kiểm tra kết cấu để phát hiện các khuyết tật như nứt do ứng suất và ăn mòn trở nên khó khăn. Hà bám gây phiền toái ở các đường ống chẳng hạn như ống lấy nước và ống xả nước làm mát, vì hà bám làm giảm diện tích mặt cắt hiệu dụng, với hậu quả là lưu lượng giảm.

Đã biết là các lớp phủ có nhựa gốc polysiloxan chống lại hà bám. Các lớp phủ như vậy, ví dụ, được bộc lộ trong các patent GB 1307001 và US 3,702,778. Người ta tin rằng các lớp phủ như vậy tạo bề mặt mà các sinh vật không thể bám vào dễ dàng, và theo đó chúng có thể được gọi là lớp phủ tránh hà (fouling release) hoặc chịu hà (fouling resistant) thay vì lớp phủ chống hà (anti-fouling). Cao su silicon và hợp chất silicon nói chung có độc tính rất thấp.

Công bố đơn quốc tế WO 2014/131695 mô tả chế phẩm chống hà bao gồm polyme chứa siloxan hữu cơ có thể đóng rắn và polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen

clo hóa.

Các chế phẩm phủ gốc nhựa polysiloxan có thể đóng rắn khá mềm ở nhiệt độ phòng. Để cải thiện cơ tính của lớp phủ polysiloxan, các lớp phủ gốc polysiloxan đã được phối trộn hoặc liên kết chéo với các polyme mạnh hơn như nhựa epoxy hoặc polyuretan.

Công bố đơn quốc tế WO 2012/146023 bộc lộ chế phẩm phủ ẩm một gói bao gồm 10-99 % kl (% tính theo khối lượng) là polyuretan với silan cuối mạch và 1-90 % kl là polysiloxan với silan cuối mạch. Polyuretan và polysiloxan tự liên kết chéo để tạo thành mạng lai vô cơ – hữu cơ. Sự tách pha siêu vi diễn ra tại bề mặt và polysiloxan tạo thành kết cấu bề mặt với năng lượng bề mặt thấp, tạo ra các tính chất tránh hà.

Công bố đơn quốc tế WO 2013/107827 bộc lộ chế phẩm phủ để sử dụng như lớp phủ liên kết hoặc lớp phủ trên cùng trong lớp phủ tránh hà, bao gồm polysiloxan có thể đóng rắn và polyuretan với silan kết thúc mạch. Polysiloxan có thể đóng rắn và polyuretan có silan cuối mạch được thiết kế để cùng đóng rắn.

Mặc dù tạo ra các tính chất tránh hà rất tốt, nhưng nhược điểm quan trọng của nhựa polysiloxan là nhiều nhựa khác không bám dính vào bề mặt bị nhiễm nhựa polysiloxan. Do đó, nếu bề mặt bị nhiễm bản nhựa polysiloxan do phun thừa hoặc tràn chất phủ gốc polysiloxan, bề mặt đó phải được làm sạch trước khi có thể phủ lớp lót hoặc lớp phủ khác. Sự nhiễm bản của chế phẩm phủ gốc nhựa không phải polysiloxan với lượng nhỏ chế phẩm gốc polysiloxan cũng có ảnh hưởng tiêu cực đến mỹ quan của lớp phủ. Thông thường nó gây ra các hiệu ứng lỗ kim và mất cá. Do đó, cần phải sử dụng các thiết bị riêng biệt cho lớp phủ gốc polysiloxan và lớp phủ gốc không phải polysiloxan. Thậm chí chế phẩm phủ chứa lượng rất nhỏ nhựa polysiloxan cũng gây ra các vấn đề nhiễm bản.

Trong lĩnh vực này phát sinh nhu cầu đối với các hệ phủ tránh hà không gây ra các vấn đề nhiễm bản trong khi vẫn có các tính chất tránh hà và cơ tính tốt và có tính bám dính tốt vào nền.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Điều đáng ngạc nhiên đã được phát hiện là hệ phủ nhiều lớp bao gồm lớp phủ liên kết kết tụ từ chế phẩm phủ liên kết gốc polyme kết dính có thể thu được bằng cách đồng trùng hợp hỗn hợp các monome chưa bão hòa kiểu etylen và bao gồm các nhóm

chức alkoxysilyl có thể đóng rắn, và lớp phủ trên cùng tránh hà kết tụ từ chế phẩm phủ tránh hà bao gồm polyme có thể đóng rắn với mạch chính polyme hữu cơ với các nhóm alkoxysilyl cuối mạch (terminal) và/hoặc treo (pendent) và hầu như không có polysiloxan có thể đóng rắn, cung cấp các tính chất tránh hà tốt và bám dính tốt vào nền mà không gây ra các vấn đề nhiễm bẩn.

Theo đó, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất nền được phủ với hệ phủ nhiều lớp bao gồm:

- a) lớp lót tùy chọn được phủ lên nền và kết tụ từ chế phẩm phủ lót;
- b) lớp phủ liên kết được phủ lên nền hoặc lên lớp lót tùy chọn, kết tụ từ chế phẩm phủ liên kết bao gồm polyme kết dính có thể thu được bằng cách đồng trùng hợp hỗn hợp các monome chưa bão hòa kiểu etylen, polyme kết dính bao gồm các nhóm chức alkoxysilyl có thể đóng rắn; và
- c) lớp phủ trên cùng được phủ lên lớp phủ liên kết, lớp phủ trên cùng kết tụ từ chế phẩm phủ tránh hà thể lỏng không nước bao gồm hệ nhựa có thể đóng rắn bao gồm

- i) polyme có thể đóng rắn có mạch chính được chọn từ polyuretan, polyete, polyeste, polycarbonat hoặc hợp chất lai của hai hoặc nhiều trong số đó, và có ít nhất một nhóm alkoxysilyl cuối mạch hoặc treo có công thức



trong đó:

n bằng 1, 2 hoặc 3, tốt hơn là 2 hoặc 3;

R^1 và R^2 , độc lập với nhau, là gốc alkyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1 đến 4 nguyên tử cacbon;

m là số nguyên có giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 20, và tùy chọn

- ii) chất đóng rắn và/hoặc chất xúc tác,

trong đó chế phẩm phủ tránh hà thể lỏng không nước hầu như không có polysiloxan có thể đóng rắn.

Nền được phủ theo sáng chế có các tính chất tránh hà tương tự hoặc thậm chí tốt hơn nền được phủ các chế phẩm gốc nhựa polysiloxan. Hơn nữa, nền được phủ có

các tính chất tránh băng. Ưu điểm quan trọng của chế phẩm phủ tránh hà được sử dụng để có nền được phủ theo sáng chế là các bề mặt bị nhiễm lượng nhỏ chế phẩm phủ tránh hà có thể được phủ sơn lót hoặc sơn trên cùng mà không có ảnh hưởng tiêu cực đối với tính bám dính hoặc thẩm mỹ. Ưu điểm khác là chế phẩm phủ tránh hà được sử dụng để có nền được phủ theo sáng chế tạo ra nền được phủ có cơ tính cải thiện, đặc biệt là khả năng chịu mài mòn, so với nền được phủ các chế phẩm sơn trên cùng gốc nhựa polysiloxan.

Khi lớp lót tùy chọn, lớp phủ liên kết và chế phẩm phủ tránh hà đã được phủ và hong khô, đóng rắn hoặc liên kết chéo, nền được phủ theo sáng chế có thể được nhấn chìm và thể hiện khả năng chống hà. Như được chỉ ra trên đây, chế phẩm phủ tránh hà tạo lớp phủ có các đặc tính chịu hà và tránh hà rất tốt. Điều này khiến các chế phẩm phủ rất thích hợp cho việc phủ các vật thể được nhấn chìm trong môi trường nước, chẳng hạn như các ứng dụng hàng hải và nuôi trồng thủy sản. Hệ phủ nhiều lớp có thể được phủ lên nền tạo thành các kết cấu cả tĩnh lẫn động, chẳng hạn như thân tàu thuyền, phao, giàn khoan, giàn khoan sản xuất dầu, tàu dỡ tải và kho chứa sản xuất nổi (floating production storage and offloading, FPSO), kho nổi và tái chế khí (floating storage and regasification unit, FSRU), ống thu nước làm mát trong nhà máy điện, lưới đánh cá hoặc lồng cá và ống được nhấn chìm trong nước.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất quy trình chống hà trên bề mặt vật thể nhân tạo, quy trình bao gồm các công đoạn:

- (a) tùy chọn phủ lớp lót lên ít nhất một phần bề mặt của vật thể nhân tạo;
- (b) phủ lớp phủ liên kết kết tụ chế phẩm phủ liên kết như được nêu cụ thể trên đây lên ít nhất một phần bề mặt của vật thể nhân tạo, hoặc lên lớp lót được phủ trong công đoạn (a);
- (c) phủ chế phẩm phủ tránh hà kết như được nêu cụ thể trên đây lên lớp phủ liên kết đã phủ;
- (d) để cho chế phẩm phủ liên kết và chế phẩm phủ tránh hà đóng rắn để tạo thành lớp phủ liên kết đóng rắn và lớp phủ tránh hà đóng rắn; và
- (e) nhấn chìm vật thể nhân tạo ít nhất một phần trong nước.

Mô tả chi tiết sáng chế

Nền được phủ theo sáng chế được phủ hệ phủ nhiều lớp. Hệ phủ nhiều lớp tùy chọn có lớp lót thứ nhất a) kết tụ từ chế phẩm phủ lót; lớp này được phủ trực tiếp lên nền. Hệ phủ nhiều lớp này có lớp phủ liên kết b) được phủ trực tiếp lên nền, hoặc lên lớp lót trong trường hợp hệ phủ nhiều lớp bao gồm lớp lót. Hệ phủ nhiều lớp này có lớp phủ trên cùng c) được phủ lên lớp phủ liên kết b) và kết tụ từ chế phẩm phủ tránh hà thể lỏng không nước.

Cần phải hiểu rằng mỗi lớp (lót, liên kết, trên cùng) của hệ phủ nhiều lớp có thể được phủ bằng cách phủ một hoặc nhiều lớp chế phẩm phủ liên quan.

Chế phẩm phủ tránh hà

Chế phẩm phủ tránh hà từ đó lớp phủ trên cùng c) được kết tụ là chế phẩm phủ thể lỏng không nước. Nó bao gồm hệ nhựa có thể đóng rắn bao gồm i) polyme có thể đóng rắn và ii) chất đóng rắn (chất liên kết chéo) và/hoặc chất xúc tác đóng rắn tùy chọn. Chế phẩm phủ tránh hà có thể có thêm dung môi hữu cơ, bột màu và một trong nhiều chất phụ gia thường dùng trong chế phẩm phủ thể lỏng không nước. Hệ chế phẩm phủ cơ bản là không chứa polysiloxan có thể đóng rắn.

Trong bản mô tả này, nhắc đến polysiloxan có thể đóng rắn tức là nhắc đến polyme có mạch chính có các liên kết Si-O-Si, với ít nhất một vài nguyên tử silic được gán vào nguyên tử cacbon, và có các nhóm chức liên kết ngang cuối mạch và/hoặc treo. Trong bản mô tả này, nhắc đến nhóm chức liên kết chéo là nhắc đến nhóm có thể tự ngưng tụ hoặc ngưng tụ với chất liên kết chéo để tạo thành các liên kết chéo hóa trị hai khi được sử dụng trong điều kiện bình thường, ví dụ ở nhiệt độ trong phạm vi từ -10 °C đến 50 °C, ví dụ như các nhóm silanol, alkoxysilyl, acetoxysilyl hoặc oximesilyl treo hoặc cuối mạch.

Trong bản mô tả này, nhắc đến nhóm treo trong bản mô tả này là nhắc đến nhóm bên, tức là không phải nhóm cuối mạch.

Trong bản mô tả này, nhắc đến ‘cơ bản không chứa polysiloxan có thể đóng rắn’ là nhắc đến chế phẩm bao gồm dưới 0,5 % kl, tốt hơn là dưới 0,1 % kl là polysiloxan có thể đóng rắn, tốt hơn là chế phẩm hoàn toàn không chứa polysiloxan có thể đóng rắn.

Chế phẩm phủ tránh hà là chế phẩm phủ thể lỏng. Điều này có nghĩa là chế

phẩm ở thể lỏng ở nhiệt độ môi trường và có thể được phủ ở điều kiện môi trường lên nền bằng các kỹ thuật phủ thông thường đã biết đối với chất lỏng, chẳng hạn như quét bằng cọ, phủ bằng con lăn, nhúng, phủ bằng thanh gạt hoặc phun.

Chế phẩm phủ tránh hà là chế phẩm phủ không nước. Điều này có nghĩa là các thành phần của hệ nhựa và các thành phần khác của chế phẩm phủ được cung cấp, ví dụ được hòa tan hoặc phân tán, trong môi trường chất lỏng không có nước. Chế phẩm phủ tránh hà có thể bao gồm dung môi hữu cơ để đạt độ nhớt sơn phủ mong muốn. Trong phương án khác, chế phẩm phủ tránh hà có thể không có dung môi hữu cơ, ví dụ, khi polyme có thể đóng rắn, tùy chọn sau khi thêm chất pha loãng hoạt động và/hoặc chất hóa dẻo thể lỏng, là chất lỏng có độ nhớt đủ thấp. Chế phẩm phủ tránh hà có thể bao gồm lượng nước nhỏ, ví dụ nước bị vô tình đưa vào cùng các thành phần khác của chế phẩm phủ, chẳng hạn như bột màu hoặc dung môi hữu cơ, vốn chứa một lượng nước nhỏ dưới dạng tạp chất. Chế phẩm phủ tránh hà tốt hơn là có dưới 5 % kl là nước, tốt hơn là dưới 2 % kl, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm. Tốt hơn nữa là chế phẩm hoàn toàn không có nước.

Polyme có thể đóng rắn (i) có mạch chính là polyuretan, polyete, polyeste, polycarbonat, hoặc hợp chất lai của hai hoặc nhiều trong số đó. Trong bản mô tả này, nhắc đến mạch chính polyuretan là nhắc đến mạch chính có các liên kết uretan. Mạch chính như vậy được tạo thành bằng cách tiến hành phản ứng của hỗn hợp của polyol (rượu đa chức) và polyisoxyanat, tốt hơn là đi-isoxyanat. Có thể sử dụng polyol hoặc polyisoxyanat thích hợp bất kỳ. Các polyol thích hợp, ví dụ, bao gồm polyeste polyol, polyete polyol, polyoxyalkylen polyol, acrylic polyol, polybutadien polyol, polyol dẫn xuất từ dầu tự nhiên. Trong trường hợp polyol là polyete polyol, mạch chính polyme có cả hai loại liên kết uretan và ete và được gọi là hợp chất lai polyete/polyuretan. Trong trường hợp polyol là polyeste polyol, mạch chính polyme có cả hai loại liên kết uretan và este và được gọi là hợp chất lai polyeste/polyuretan. Tốt hơn là, polyme có thể đóng rắn (i) có mạch chính là polyuretan, polyete, hoặc hợp chất lai polyete/polyuretan.

Polyme có thể đóng rắn (i) có ít nhất một nhóm cuối mạch hoặc treo alkoxysilyl có công thức (I):



trong đó:

n bằng 1, 2 hoặc 3, tốt hơn là 2 hoặc 3;

R^1 và R^2 , độc lập với nhau là gốc alkyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1 đến 4 nguyên tử cacbon;

m là số nguyên có giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 20.

Gốc hydrocacbon bão hòa hóa trị hai C_mH_{2m} liên kết nhóm alkoxysilyl $-Si(R^1)_{(3-n)}(OR^2)_n$ vào mạch chính của polyme có thể đóng rắn (i), tốt hơn là thông qua liên kết uretan hoặc liên kết ure. Tốt hơn là, m là số nguyên có giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 6. Tốt hơn là, m bằng 1 hoặc 3. Nếu m bằng 1, (các) nhóm alkoxysilyl có thể đóng rắn ở vị trí alpha so với liên kết uretan hoặc ure. Vị trí alpha như vậy tạo khả năng phản ứng cao hơn của (các) nhóm alkoxysilyl và có tốc độ đóng rắn cao hơn.

Nhóm cuối mạch hoặc treo alkoxysilyl có thể có một, hai hoặc ba nhóm alkoxy OR^2 , tốt hơn là hai hoặc ba nhóm alkoxy (n bằng 2 hoặc 3). Các nhóm alkoxy OR^2 tốt hơn là nhóm metoxy hoặc etoxy (R^2 là gốc metyl hoặc etyl). Trong trường hợp một hoặc hai nhóm alkoxy, hai hoặc một gốc alkyl R^1 lần lượt được gắn vào nguyên tử silic. R^1 là gốc alkyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1 đến 6 nguyên tử cacbon. Tốt hơn là, R^1 là gốc metyl hoặc etyl.

Tốt hơn là, polyme có thể đóng rắn (i) có ít nhất một nhóm alkoxysilyl cuối mạch có công thức (I), tốt hơn là ít nhất hai nhóm alkoxysilyl cuối mạch có công thức (I).

Polyme có thể đóng rắn (i) có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Tốt hơn là, polyme có thể đóng rắn (i) cơ bản là mạch thẳng và có hai nhóm alkoxysilyl cuối mạch có công thức (I). Polyme có thể đóng rắn (i) có thể có các nhóm alkoxysilyl treo và cuối mạch có công thức (I).

Polyme có thể đóng rắn (i) tốt hơn là không có nguyên tử flo.

Polyme có thể đóng rắn có mạch chính polyme hữu cơ và các nhóm alkoxysilyl có công thức (I) đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và ví dụ được mô tả trong patent US 5,990,257. Ví dụ, các polyme như vậy có thể được điều chế bằng cách cho alkoxysilan có nhóm chức isoxyanat phản ứng với tiền polyme có hydroxyl cuối mạch chẳng hạn như polyete polyol, polyuretan polyol hoặc polyol lai polyete-polyuretan hoặc cho amino alkoxysilan phản ứng với tiền polyme có isoxyanat cuối

mạch, chẳng hạn như polyuretan có isoxyanat cuối mạch hoặc hợp chất lai polyete-polyuretan. Sản phẩm thương mại có sẵn của polyme có thể đóng rắn như vậy bao gồm GENIOSIL ® STP-E (của Wacker), Desmoseal S XP 2636, Desmoseal S XP 2749 (của Covestro), TEGOPAC SEAL 100, Polymer ST 61 LV và Polymer ST 80 (của Evonik).

Hệ nhựa của chế phẩm phủ tránh hà có thể có thêm polyme có thể đóng rắn khác polyme có thể đóng rắn (i). Nếu có thêm polyme có thể đóng rắn khác như vậy, polyme có thể đóng rắn khác này tốt hơn là polyme có thể đóng rắn có các nhóm chức nhóm chức alkoxy-silyl cuối mạch và/hoặc treo, ví dụ poly(meth)acrylat có các nhóm alkoxy-silyl treo. Polyme có thể đóng rắn khác có nhóm chức alkoxy-silyl cuối mạch và/hoặc treo có thể hiện diện với lượng lên đến 80 % kl, tốt hơn là đến 70 % kl, tốt hơn là trong phạm vi từ 10 đến 60 % kl, tính trên tổng khối lượng polyme có thể đóng rắn (i) và polyme có thể đóng rắn khác có nhóm chức alkoxy-silyl.

Chế phẩm phủ tránh hà có thể bao gồm polyme có thể đóng rắn khác không có nhóm chức alkoxy-silyl. Polyme có thể đóng rắn không có nhóm chức alkoxy-silyl như vậy tốt hơn là hiện diện với lượng dưới 50 % kl tính trên tổng khối lượng polyme có thể đóng rắn (i) và polyme có thể đóng rắn có nhóm chức alkoxy-silyl, tốt hơn là dưới 30 % kl, tốt hơn là dưới 10 % kl. Tốt hơn nữa là, hệ nhựa của chế phẩm phủ tránh hà cơ bản hoặc hoàn toàn không có các polyme có thể đóng rắn không có nhóm chức alkoxy-silyl. Chế phẩm phủ cơ bản là không chứa polysiloxan có thể đóng rắn.

Hệ nhựa có thể đóng rắn của chế phẩm phủ tránh hà tốt hơn là bao gồm chất đóng rắn hoặc chất xúc tác đóng rắn. Hệ nhựa có thể bao gồm cả chất đóng rắn và lẫn chất xúc tác đóng rắn.

Chất đóng rắn (còn gọi là chất liên kết chéo) có thể chất đóng rắn bất kỳ thích hợp để liên kết chéo các nhóm alkoxy-silyl cuối mạch hoặc treo của polyme có thể đóng rắn (i). Các chất đóng rắn như vậy đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế. Silan có nhóm chức được biết là chất đóng rắn thích hợp. Chất đóng rắn được ưu tiên bao gồm tetra-alkoxy octosilicat (còn gọi là tetra-alkoxy-silan), ví dụ như tetra-etyloctosilicat hoặc sản phẩm ngưng tụ một phần của nó, và alkoxy-silan có nhóm chức hữu cơ, chẳng hạn như amino alkoxy-silan, glyxiđoxy alkoxy-silan, metacryloxy alkoxy-silan, carbamato alkoxy-silan, và alkoxy-silan có nhóm chức isoxyanurat. Ví dụ

về chất đóng rắn đặc biệt thích hợp là tetra-etyloctosilicat hoặc sản phẩm ngưng tụ một phần của nó, N-[3-(trimetoxysilyl)propyl]etylendiamin, và (N,N-dietylaminometyl) trietoxysilan.

Chất đóng rắn có thể được sử dụng với lượng thích hợp bất kỳ, thông thường đến 10 % kl tính trên tổng khối lượng của hệ nhựa (khối lượng của polyme có thể đóng rắn cộng chất đóng rắn cộng chất xúc tác tùy chọn), tốt hơn là trong phạm vi từ 1 đến 5 % kl.

Trong trường hợp alkoxysilan có nhóm chức hữu cơ với nhóm chức alkoxysilyl ở vị trí alpha so với nhóm chức hữu cơ được sử dụng làm chất đóng rắn, chế phẩm phủ có thể được đóng rắn trong điều kiện môi trường không cần sự hiện diện của chất xúc tác đóng rắn. Alkoxysilan có nhóm chức hữu cơ thích hợp với nhóm chức alkoxysilyl ở vị trí alpha so với nhóm chức hữu cơ bao gồm aminosilan. (N,N-dietylaminometyl)triethoxysilan là alpha aminosilan được đặc biệt ưu tiên.

Thay vì chất đóng rắn, hoặc bên cạnh chất đóng rắn, hệ nhựa có thể bao gồm chất xúc tác đóng rắn. Chất xúc tác bất kỳ thích hợp để xúc tác phản ứng ngưng tụ giữa các nhóm silanol có thể được sử dụng. Chất xúc tác như vậy đã được biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và bao gồm các muối axit cacboxylic của các kim loại khác nhau, chẳng hạn như thiếc, kẽm, sắt, chì, bari, và zirconi. Muối như vậy tốt hơn là muối của axit cacboxylic mạch dài, ví dụ dibutyl thiếc đilaurat, dioctyl thiếc đilaurat, dibutyl thiếc dioctat, sắt stearat, thiếc (II) octoat, và chì octoat. Ví dụ khác về chất xúc tác thích hợp bao gồm các hợp chất bismut hữu cơ, titan hữu cơ, phosphat hữu cơ chẳng hạn như bis(2-ethylhexyl) hydro phosphat. Các chất xúc tác khác có thể sử dụng bao gồm các hợp chất vòng càng, ví dụ dibutyl thiếc axetoaxetonat, hoặc hợp chất bao gồm các phối tử amin chẳng hạn như 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-en. Chất xúc tác có thể bao gồm axit hữu cơ halogen hóa có ít nhất một nhóm thế halogen tại nguyên tử cacbon ở vị trí alpha so với nhóm axit và/hoặc ít nhất một nhóm thế halogen tại cacbon ở vị trí beta so với nhóm axit, hoặc dẫn xuất có thể thủy phân để tạo thành axit như vậy trong điều kiện của phản ứng ngưng tụ. Trong phương án khác, chất xúc tác có thể như được mô tả trong bất kỳ trong số các tài liệu công bố đơn quốc tế WO 2007/122325, WO 2008/055985, WO 2009/106717, WO 2009/106718.

Chất xúc tác có thể được sử dụng với lượng bất kỳ thích hợp, tốt hơn là trong

phạm vi từ 0,1 đến 10 % kl tính trên tổng khối lượng của hệ nhựa (khối lượng polyme có thể đóng rắn cộng chất đóng rắn tùy chọn cộng chất xúc tác), tốt hơn là trong phạm vi từ 0,2 đến 1,0 % kl.

Nếu hệ nhựa có thể đóng rắn bao gồm chất xúc tác đóng rắn, chế phẩm phủ tốt hơn là chế phẩm phủ hai thành phần (2K) trong đó chất xúc tác đóng rắn và polyme có thể đóng rắn của hệ nhựa có thể đóng rắn được cung cấp dưới dạng các thành phần khác nhau sẽ được trộn ngay trước khi phủ chế phẩm phủ.

Để tăng bảo vệ chống hà, chế phẩm phủ có thể bao gồm chất diệt sinh vật biển và/hoặc hợp chất không đóng rắn, không hóa hơi (dịch không tương hợp). Nhắc đến hợp chất không đóng rắn trong bản mô tả này là nhắc đến hợp chất không tham gia phản ứng đóng rắn của polyme có thể đóng rắn (i) hoặc polyme đóng rắn khác trong hệ nhựa của chế phẩm phủ tránh hà. Nhắc đến hợp chất không hóa hơi trong bản mô tả này là nhắc đến hợp chất không sôi ở nhiệt độ dưới 250 °C, ở áp suất khí quyển.

Ví dụ thích hợp về hợp chất không đóng rắn, không hóa hơi như vậy bao gồm dầu silicon, polyme flo hóa, sterol và dẫn xuất sterol, chẳng hạn như ví dụ lanolin, dầu lanolin, hoặc lanolin axetyl hóa, và dầu polysiloxan biến tính ưa nước, chẳng hạn như dầu polysiloxan biến tính poly(oxyalkylen). Ví dụ về dầu silicon thương phẩm thích hợp là Rhodorsil Huile 510V100 và Rhodorsil Huile 550 của Bluestar Silicones. Ví dụ về polyme flo hóa thích hợp bao gồm triflometyl perflopolyete mạch thẳng và mạch nhánh có đầu flo bị chặn (ví dụ dịch Fomblin Y®, Krytox K®, hoặc dầu Demnum S®); perflopolyete có đầu di-organo (OH) bị chặn mạch thẳng (ví dụ như Fomblin Z DOL®, Flolink E®); polyclotrifloetylen trọng lượng phân tử thấp (ví dụ như dịch Daifloil CTFE®); và polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen flo hóa như được mô tả trong công bố đơn quốc tế WO 2014/131695. Dầu polysiloxan biến tính ưa nước không đóng rắn đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và các ví dụ được mô tả từ trang 22 đến trang 26 của công bố đơn quốc tế WO 2013/000479, được tích hợp bằng cách tham chiếu vào bản mô tả này đối với phần mô tả dầu polysiloxan biến tính ưa nước không thể đóng rắn. Dầu polysiloxan biến tính ưa nước không đóng rắn như vậy không chứa nhóm silanol, alkoxysilyl, hoặc nhóm có silic hoạt động bất kỳ cuối mạch hoặc treo.

Tốt hơn là, chế phẩm phủ tránh hà bao gồm hợp chất không đóng rắn, không

hóa hơi. Tốt hơn là, chế phẩm phủ tránh hà bao gồm hợp chất không đóng rắn, không hóa hơi được chọn từ nhóm bao gồm polyme flo hóa, sterol và dẫn xuất sterol, và dầu polysiloxan biến tính ưa nước.

Tốt hơn nữa là, chế phẩm phủ bao gồm hợp chất không đóng rắn, không hóa hơi được chọn từ nhóm bao gồm dầu polysiloxan biến tính ưa nước, tốt hơn là từ nhóm bao gồm các dầu polysiloxan biến tính poly(oxyalkylen). Dầu polysiloxan biến tính poly(oxyalkylen) như vậy có thể có các nhóm poly(oxyalkylen) cuối mạch và/hoặc treo và/hoặc có thể có mạch polyoxyalkylen được kết hợp vào mạch chính của nó. Tốt hơn là, dầu polysiloxan biến tính poly(oxyalkylen) có các nhóm poly(oxyalkylen) treo.

Dầu polysiloxan biến tính poly(oxyalkylen) tốt hơn là bao gồm các bán phần oxyalkylen có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là bao gồm các bán phần oxyetylen và/hoặc oxypropylen. Các nhóm poly(oxyalkylen) đồng trùng hợp treo, cuối mạch hoặc chặn tốt hơn là bao gồm từ 1 đến 50 bán phần oxyalkylen, tốt hơn là 2 đến 20 bán phần oxyalkylen. Dầu polysiloxan có thể có từ 1 đến 100 nhóm poly(oxyalkylen) treo/cuối mạch và/hoặc 1 đến 100 khối poly(oxyalkylen) đồng trùng hợp, tốt hơn là trong phạm vi từ 1 đến 50, tốt hơn là từ 2 đến 20. Dầu polysiloxan biến tính ưa nước đặc biệt thích hợp là polydimethylsiloxan có các nhóm poly(oxyetylen) treo và các nhóm alkyl treo không phải là nhóm methyl.

Bán phần oxyalkylen treo hoặc cuối mạch tốt hơn là liên kết với nguyên tử silic của mạch chính polysiloxan thông qua nhóm hydrocacbon hóa trị hai, tốt hơn là nhóm hydrocacbon hóa trị hai có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon, tốt hơn là ba nguyên tử cacbon. Các nhóm poly(oxyalkylen) treo hoặc cuối mạch có thể được chặn với nhóm bất kỳ thích hợp, tốt hơn là nhóm hydroxyl, ete, hoặc este, tốt hơn là nhóm hydroxyl hoặc ete hoặc este có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon, chẳng hạn như nhóm axetat.

Ví dụ về sản phẩm thương mại polysiloxan biến tính ưa nước thích hợp bao gồm DC5103, DC Q2-5097, DC193, DC Q4-3669, DC Q4-3667, DC-57 và DC2-8692 (tất cả của Dow Corning), Silube J208 (Siltech), và BYK333 (BYK). Hợp chất không đóng rắn không hóa hơi có thể được thêm vào với lượng bất kỳ thích hợp, thông thường đến 20 % kl tính trên tổng khối lượng của chế phẩm phủ, tốt hơn là trong phạm vi từ 1 đến 10 % kl, tốt hơn là từ 2 đến 7 % kl.

Nhắc đến chất diệt sinh vật biển trong bản mô tả này là nhắc đến hợp chất hóa học được biết có hoạt tính hóa học hoặc sinh học đối với sinh vật biển hoặc nước ngọt. Chất diệt sinh vật biển thích hợp đã được biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và bao gồm các chất diệt sinh vật vô cơ, kim loại hữu cơ, cơ kim hoặc hữu cơ. Ví dụ về chất diệt sinh vật vô cơ bao gồm các hợp chất đồng chẳng hạn như đồng oxit, đồng thioxyanat, đồng thanh, đồng carbonat, đồng clorua, hợp kim đồng niken, và muối bạc chẳng hạn như bạc clorua hoặc nitrat; chất diệt sinh vật hữu cơ kim loại và cơ kim bao gồm kẽm pyrithion (muối kẽm của 2-pyridinthiol-1-oxit), đồng pyrithion, bis (N-cyclohexyl-điazonium đioxy) đồng, kẽm etylen-bis(đithiocarbamat) (ví dụ như zineb), kẽm đimetyl đithiocarbamat (ziram), và mangan etylen-bis(đithiocarbamat) được tạo phức với muối kẽm (tức là mancozeb); và chất diệt sinh vật hữu cơ bao gồm formaldehyt, đodexylguanidin monohydroclorua, thiabendazol, N-trihalometyl thiophthalimit, trihalometyl thiosulphamit, N-aryl maleimit chẳng hạn như N-(2,4,6-triclophenyl) maleimit, 3-(3,4-điclophenyl)-1,1-đimetylure (điuron), 2,3,5,6-tetraclo-4-(metylsulphonyl) pyridin, 2-metylthio-4-butylamino-6-cyclopopylamino-s-triazin, 3-benzo[b]thien-yl-5,6-đihydro-1,4,2-oxathiazin 4-oxit, 4,5-điclo-2-(n-octyl)-3(2H)-isothiazolon, 2,4,5,6-tetracloisophtalonitril, tolylfluanit, dichlofluanit, diotmetyl-p-tosylsulphon, capsciacin hoặc capsciacin có thể, N-cyclopropyl-N'-(1,1-đimetyletyl)-6-(metylthio)-1,3,5-triazin-2,4-điamin, 3-iot-2-propynylbutyl carbamat, medetomidin, 1,4-đithiaanthraquinon-2,3-đicarbonitril (đithianon), boran chẳng hạn như pyridin triphenylboran, dẫn xuất 2-trihalogenometyl-3-halogeno-4-cyano pyrol có thể ở vị trí 5 và tùy chọn ở vị trí 1, chẳng hạn như 2-(p-clophenyl)-3-cyano-4-brom-5-triflometyl pyrol (tralopyril), và furanon, chẳng hạn như 3-butyl-5-(đibrommetyliden)-2(5H)-furanon, và các hỗn hợp của chúng, các lacton vòng lớn chẳng hạn như avermectin, ví dụ avermectin B1, ivermectin, doramectin, abamectin, amamectin và selamectin, và muối amoni bậc bốn chẳng hạn như didecylđimetylamoni clorua và alkylđimetylbenzylamoni clorua.

Trong một phương án của sáng chế, chất diệt sinh vật được nang hóa, hấp thụ, bẫy bắt, hỗ trợ hoặc liên kết toàn phần hoặc một phần. Một số chất diệt sinh vật nhất định khó hoặc nguy hại khi xử lý và tốt hơn là được sử dụng dưới dạng nang hóa, hấp thụ, bẫy bắt, hỗ trợ hoặc liên kết. Việc nang hóa, hấp thụ, bẫy bắt, hỗ trợ hoặc liên kết

chất diệt sinh vật có thể tạo ra cơ chế thứ hai để kiểm soát quá trình tiết chất diệt sinh vật từ hệ phủ để đạt được tác dụng phóng thích từ từ và kéo dài hơn. Phương pháp nang hóa, hấp thụ, bẫy bắt, hỗ trợ hoặc liên kết chất diệt sinh vật không có giới hạn cụ thể đối với sáng chế. Ví dụ về cách thức chất diệt sinh vật nang hóa có thể được điều chế để sử dụng trong sáng chế bao gồm viên nang hoặc vi nang nhựa amino-formaldehyt thành đơn hoặc thành kép hoặc nhựa polyvinyl axetat-phenolic thủy phân như được mô tả trong patent EP 1 791 424. Ví dụ về chất diệt sinh vật nang hóa thích hợp là 4,5-điclo-2-(n-octyl)-3(2H)-isothiazolon nang hóa được Dow Microbial Control thương mại hóa với tên Chất Chống Hà Sea-Nine 211N R397. Ví dụ về cách thức trong đó chất diệt sinh vật được hấp thụ hoặc hỗ trợ hoặc liên kết có thể được điều chế bao gồm sử dụng các phức chất khách – chủ chẳng hạn như clathrat như được mô tả trong patent EP 709 358, nhựa phenolic như được mô tả trong patent EP 880 892, chất hấp thụ gốc cacbon chẳng hạn như những hợp chất được mô tả trong patent EP 1 142 477, hoặc chất mang có lỗ siêu vi vô cơ chẳng hạn như oxit silic vô định hình, the amorphous silic đioxit, alumin vô định hình, pseudoboemit hoặc zeolit như được mô tả trong patent EP 1 115 282.

Xét từ quan điểm quan ngại về môi trường và sức khỏe liên quan đến việc sử dụng chất diệt sinh vật trong các lớp phủ bảo vệ chống hà, chế phẩm phủ tránh hà tốt hơn là không chứa chất diệt sinh vật biển.

Do đó, trong phương án ưu tiên, chế phẩm phủ cơ bản hoặc hoàn toàn không chứa chất diệt sinh vật biển và khả năng chống hà cao hơn được tạo ra bởi thành phần không phải là chất diệt sinh vật, thành phần này là hợp chất không đóng rắn, không hóa hơi được chọn từ nhóm bao gồm các polyme flo hóa, sterol và dẫn xuất sterol, và dầu polysiloxan biến tính ưa nước.

Dung môi thích hợp để sử dụng trong chế phẩm phủ tránh hà bao gồm các hydrocarbon thơm, rượu, xeton, este và hỗn hợp của các chất này với chất khác hoặc hydrocarbon béo. Dung môi thích hợp bao gồm xeton chẳng hạn như metyl isopentyl xeton và/hoặc dung môi hydrocarbon, chẳng hạn như xylen, trimetyl benzen, hoặc hydrocarbon vòng béo hoặc không vòng, cũng như hỗn hợp của chúng.

Chế phẩm phủ tránh hà có thể có thêm bột màu độn (chất độn) và/hoặc bột màu tạo màu và một hoặc nhiều chất phụ gia thường dùng trong chế phẩm phủ tránh hà,

chẳng hạn như chất thấm ướt, chất phân tán, chất phụ gia trợ chảy, chất kiểm soát tính lưu biến, chất tăng cường bám dính, chất chống oxy hóa, chất ổn định chống tia cực tím, và chất hóa dẻo.

Ví dụ về bột màu độn thích hợp bao gồm bari sulphat, canxi sulphat, canxi carbonat, silic đioxit hoặc silicat (chẳng hạn như bột tan (talc), feldspar, và kaolin), bao gồm silic đioxit nung, bentonit và các loại đất sét khác, và nhựa silicon không đóng rắn dạng hạt rắn, nói chung là các polysiloxan mạch nhánh ngưng tụ, chẳng hạn như nhựa silicon có các đơn vị Q có công thức $\text{SiO}_{4/2}$ và đơn vị M có công thức $\text{R}^m_3\text{SiO}_{1/2}$, trong đó các nhóm thế R^m được chọn từ các nhóm alkyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon và tỉ lệ giữa số đơn vị M và số đơn vị Q nằm trong khoảng từ 0,4:1 đến 1:1. Một số bột màu độn, chẳng hạn như silic đioxit khói, có thể có tác dụng xúc biến đổi với chế phẩm phủ. Tỉ lệ các chất độn có thể trong phạm vi từ 0 đến 25 % kl, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm phủ. Tốt hơn là đất sét hiện diện với lượng từ 0 đến 1 % kl và tốt hơn là chất xúc biến hiện diện với lượng từ 0 đến 5 % kl, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm phủ.

Ví dụ về bột màu tạo màu bao gồm sắt oxit đen, sắt oxit đỏ, sắt oxit vàng, titan đioxit, kẽm oxit, than đen, graphit, molybđat đỏ, molybđat vàng, kẽm sulfua, antimon oxit, natri nhôm sulfosilic đioxit, quinacridon, lam phtaloxyanin, lục phtalocyanin, lam indanthron, coban nhôm oxit, carbazoldioxazin, crom oxit, cam isoindolin, bis-axetoaxeto-tolidiol, benzimidazolone, vàng quinaphtalon, vàng isoindolin, tetraclisoindolinon, và vàng quinophtalon, vật liệu vảy kim loại (ví dụ vảy nhôm).

Chế phẩm phủ tránh hà cũng có thể bao gồm các chất được gọi là bột màu rào cản hoặc bột màu chống ăn mòn chẳng hạn như bụi kẽm hoặc hợp kim kẽm, hoặc chất được gọi là bột màu bôi trơn chẳng hạn như than chì, molybden disulfua, tungsten disulfua hoặc bo nitrua.

Hàm lượng thể tích của bột màu trong chế phẩm phủ tránh hà tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 25%. Tổng lượng bột màu có thể nằm trong phạm vi từ 0 đến 25 % kl, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm phủ.

Chế phẩm phủ tránh hà tốt hơn là có hàm lượng không hóa hơi, được xác định là tỉ lệ khối lượng chất không hóa hơi trong chế phẩm phủ, ít nhất là 35 % kl, tốt hơn là ít nhất 50 % kl, tốt hơn là ít nhất 70 % kl. Hàm lượng không hóa hơi có thể lên đến

80 % kl, 90 % kl, 95 % kl và tốt hơn là đến 100 % kl. Hàm lượng không hóa hơi có thể được xác định theo phương pháp ASTM D2697.

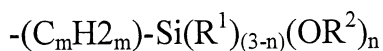
Để đạt được khả năng bám dính tốt của lớp phủ trên cùng c) kết tụ từ chế phẩm phủ tránh hà vào nền, chế phẩm phủ tránh hà được phủ lên lớp phủ liên kết b). Trong một phương án của sáng chế, lớp lót a) được phủ lên nền trước khi phủ lớp phủ liên kết b). Lớp lót a) có thể được kết tụ từ chế phẩm sơn lót bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế, ví dụ chế phẩm sơn lót gốc nhựa epoxy hoặc gốc polyuretan. Nền được cung cấp lớp phủ liên kết b) kết tụ từ chế phẩm phủ liên kết, trước khi phủ lớp phủ tránh hà c) kết tụ từ chế phẩm phủ tránh hà được mô tả trên đây. Chế phẩm phủ liên kết có thể được phủ lên bề mặt nền trần, hoặc bề mặt nền đã sơn lót.

Chế phẩm phủ liên kết

Lớp phủ liên kết được kết tụ từ chế phẩm phủ liên kết bao gồm polyme kết dính có thể thu được bằng cách đồng trùng hợp hỗn hợp các monome chưa bão hòa kiểu etylen. Polyme kết dính bao gồm các nhóm chức alkoxysilyl có thể đóng rắn, có khả năng phản ứng với (các) nhóm alkoxysilyl cuối mạch hoặc treo của polyme có thể đóng rắn (i). Các chế phẩm phủ liên kết như vậy đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và, ví dụ, được mô tả trong công bố đơn quốc tế WO 99/33927.

Polyme kết dính tốt hơn là polyme kết dính polyacrylat, tức là polyme có thể thu được bằng cách đồng trùng hợp, thông thường bằng quy trình polyme hóa gốc tự do, các este của axit acrylic và/hoặc axit metacrylic (còn gọi là các monome acrylat và/hoặc metacrylat), tốt hơn là este C1-C16 của axit acrylic và/hoặc axit metacrylic.

Nhóm chức alkoxysilyl tốt hơn là có công thức chung sau đây:



trong đó n, R^1 , R^2 và m như được định nghĩa trên đây đối với công thức (I). Tốt hơn là, n bằng 2 hoặc 3. R^1 và R^2 , độc lập với nhau, tốt hơn là gốc alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn là etyl hoặc metyl. Tốt hơn là, m là số nguyên có giá trị nằm trong khoảng từ 1 đến 6. Tốt hơn là, m bằng 1 hoặc 3, tốt hơn nữa là m bằng 1.

Trong phương án đặc biệt ưu tiên, polyme kết dính trong chế phẩm phủ liên kết được điều chế bằng cách polyme hóa gốc tự do hỗn hợp các monome acrylat và/hoặc metacrylat trong đó ít nhất một có nhóm chức alkoxysilyl, chẳng hạn như 3-(trimetoxysilylpropyl) metacrylat hoặc trimetoxysilylmetyl metacrylat. Ví dụ về hỗn

hợp monome như vậy là hỗn hợp metyl metacrylat, lauryl metacrylat và trimetoxysilylmetyl metacrylat.

Tốt hơn là, polyme kết dính trong chế phẩm phủ liên kết không có các nhóm chức liên kết chéo nào ngoài nhóm chức alkoxysilyl.

Mỗi lớp của hệ phủ nhiều lớp có thể được phủ bằng các kỹ thuật đã biết để sơn phủ chế phẩm phủ thể lỏng, chẳng hạn như sơn phủ bằng cọ, con lăn, nhúng, thanh gạt hoặc phun (thông thường và không dùng không khí).

Nền sẽ được phủ có thể là bề mặt của kết cấu sẽ được nhấn chìm trong nước, chẳng hạn như nền kim loại, bê tông, gỗ hoặc polyme. Ví dụ về nền polyme là nền polyvinyl clorua hoặc vật liệu phức hợp nhựa được gia cường bằng sợi (vật liệu composit). Trong phương án khác, nền là bề mặt của tấm mang polyme mềm dẻo. Hệ phủ nhiều lớp khi đó được phủ lên một mặt của tấm mang polyme mềm dẻo, ví dụ tấm mang polyvinyl clorua, và được đóng rắn, và sau đó bề mặt không phủ của tấm mang được dán lên bề mặt của kết cấu cần có các tính chất chống hà và/hoặc tránh hà, ví dụ bằng cách sử dụng keo.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được minh họa thêm bằng các ví dụ không có tính giới hạn sau đây.

Các hợp chất sau đây được sử dụng trong các ví dụ.

Chất đóng rắn

Gamma-aminosilan: N-[3-(trimetoxysilyl)propyl]etylendiamin

Alpha-aminosilan: (N,N-dietylaminometyl)triethoxysilan

Tetraethyloctosilic đioxit (TEOS)

Chất xúc tác đóng rắn

DBU: 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-en

Chất xúc tác kẽm: K-KAT® 670 (của King Industries)

Chất xúc tác axit: bis(2-etylhexyl) hydro phosphat

Polyme có thể đóng rắn

Xem Bảng 1.

Ví dụ 1 – đóng rắn các polyme khác nhau có nhóm chức silan

Khả năng đóng rắn của các polyme có thể đóng rắn thương phẩm khác nhau có các nhóm chức alkoxysilyl treo hoặc cuối mạch đã được xác định bằng cách trộn các

polyme đó với những lượng khác nhau của gamma-aminosilan hoặc alpha-aminosilan với vai trò chất đóng rắn, hoặc với 0,5 % kl chất xúc tác đóng rắn. Vết kéo xuống dày 200 μm của hỗn hợp được phủ lên tấm thủy tinh, và lớp phủ được để cho đóng rắn ở điều kiện môi trường (23 °C, độ ẩm tương đối 50 %).

Thời gian đến khi khô cứng được xác định. Khô cứng có nghĩa là không có dấu hiện ra khi ấn mạnh ngón tay vào lớp phủ và xoay ngón tay 180°. Sau 24 giờ hoặc 1 tuần, thử nghiệm được dừng lại và trạng thái khô (ẩm, hơi dính, khô mặt hoặc khô cứng) được xác định.

Kết quả được thể hiện trên các Bảng 2 và 3.

Bảng 1: Các polyme có thể đóng rắn được sử dụng

Tên polyme	Mạch chính	Nhóm alkoxysilyl	
GENIOSIL ® STP-E10	polyete	đimetoxy(metyl)silyl methylcarbamat	cuối mạch
GENIOSIL ® STP-E15	polyete	trimetoxysilyl propylcarbamat	cuối mạch
GENIOSIL ® STP-E30	polyete	đimetoxy(metyl)silyl methylcarbamat	cuối mạch
GENIOSIL ® STP-E35	polyete	trimetoxysilyl propylcarbamat	cuối mạch
Desmoseal S XP 2749	polyuretan	trialkoxysilylpropyl	cuối mạch
Polymer ST 61LV	lai uretan/polyete	trimetoxysilyl	cuối mạch
TEGOPAC SEAL 100	polyete	triethoxysilyl	treo

Bảng 2: Thời gian đóng rắn đến khi khô cứng đối với các polyme khác nhau với alpha amino silan là chất đóng rắn hoặc chất xúc tác đóng rắn.

Polyme	Alpha amino silan (% kl tính trên khối lượng ướt)			Chất xúc tác (0,5 % kl)		
	1,0 % kl	5,0 % kl	10 % kl	DBU	axit	kẽm
STP-E 10	< 24 giờ	3 giờ	3 giờ	5 phút	1 giờ	1 giờ
STP-E 15	1 tuần: hơi dính	< 24 giờ	< 24 giờ	15 phút	5 giờ	7 giờ
S XP 2749	< 24 giờ	< 24 giờ	< 24 giờ	30 phút	5 giờ	5 giờ
ST 61 LV				10 phút	3 giờ	7 giờ
SEAL 100			không đóng rắn sau 1 tuần	hơi dính sau 24 giờ		24 giờ *

* vẫn hơi dính một số vùng bề mặt

Bảng 3: Trạng thái khô sau 24 giờ với gamma aminosilan hoặc amino aminosilan là chất đóng rắn

Polyme	Gamma amino silan			Alpha amino silan		
	3 % kl	5 % kl	10 % kl	1 % kl	5 % kl	10 % kl
S XP 2749	hơi dính	khô mặt ^a	khô cứng ^b	khô cứng	khô cứng	khô cứng

^a hơi dính bên dưới; ^b bề mặt nhẵn

Ví dụ 2 – Hiệu năng tránh hà

Các đặc tính tránh hà của các lớp phủ tránh hà khác nhau đã được xác định trong thử nghiệm được gọi là thử nghiệm nuôi cấy cận bám (slime farm test). Các lớp phủ tránh hà khác nhau được phủ lên các bản kính thủy tinh của kính hiển vi. Các bản kính đã phủ được nhấn chìm trong nước biển trong 2 tuần để loại bỏ dung môi tồn lưu bất kỳ. Sau đó chúng được đặt trong thiết bị phản ứng tuần hoàn của hệ thống cấy nhờn nhiều loài. Đó là hệ thống nước biển nhân tạo tuần hoàn (nhiệt độ $22 \pm 2^\circ\text{C}$, độ mặn 33 ± 1 psu (đơn vị mặn thực tế, practical salinity unit), pH $8,2 \pm 0,2$) nuôi cấy nhiều loài vi sinh vật hoang dã. Hệ thống này mô phỏng môi trường bán nhiệt đới mà nhờ đó, trong điều kiện thủy động và môi trường có kiểm soát, các màng sinh học biển được nuôi cấy và sau đó phát triển trên các bề mặt phủ được thử nghiệm trong điều

kiện gia tốc. Sau 14 ngày, mẫu được lấy ra và thử nghiệm khả năng tránh màng sinh học trong khoang – dòng thủy động với tốc độ thay đổi. Các bản kính bị bám bẩn được lắp vào khoang dòng, và nước biển được xáo trộn hoàn toàn được cho qua các bề mặt. Lưu lượng nước được tăng từng bậc từ 0 đến 820 lít/giờ, và được giữ không đổi ở từng vận tốc trong 1 phút. Trước mỗi lần tăng lưu lượng, các bản kính được chụp ảnh và lượng màng sinh học còn lại trên bề mặt, tính theo tỉ lệ phần trăm so với tổng diện tích (% che phủ) được đánh giá bằng cách sử dụng phần mềm phân tích ảnh (ImageJ, phiên bản 1.46r, Schneider et al. 2012). Tỉ lệ phần trăm che phủ của màng sinh học được tính trung bình từ 6 bản kính giống hệt nhau, và tỉ lệ phần trăm che phủ trung bình được so sánh giữa các bề mặt ở từng lưu lượng.

Khả năng giải quyết và tránh hà bám theo thử nghiệm nuôi cấy cặn bám được xác định đối với chế phẩm so sánh có polydimethylsiloxan kết thúc bằng hydroxyl là polyme có thể đóng rắn duy nhất, tetraethoxysilic đioxit (TEOS) là chất đóng rắn, và dioctyl thiếc đilaurat là chất xúc tác đóng rắn và các thành phần minh họa dùng cho chế phẩm phủ theo sáng chế với polyme có thể đóng rắn (i) có các nhóm alkoxysilyl cuối mạch là polyme kết dính duy nhất, TEOS là chất đóng rắn và chất xúc tác đóng rắn. Bảng 4 trình bày thành phần của các chế phẩm phủ được phủ. Kết quả đối với các polyme có alkoxysilyl cuối mạch cụ thể được thể hiện trên Bảng 5.

Bảng 4 – Chế phẩm phủ được sử dụng trong thử nghiệm nuôi cấy cặn bám (tất cả các thành phần được thể hiện dưới dạng % kl)

	so sánh	sáng chế
PDMS với OH cuối mạch	70,9	-
Polyme có alkoxysilyl cuối mạch	-	94,5
Dung môi (Xylen)	20,7	-
Chất đóng rắn (tetraethoxysilic đioxit)	3,2	5,0
Chất kéo dài thời gian bảo quản (2,4 pentadion)	4,6	-
Chất xúc tác (dioctyl thiếc đilaurat)	0,6	-
Chất xúc tác (K-KAT® 670)	-	0,5

Bảng 5 – Độ phủ căn bám đối với các lớp phủ khác nhau (thử nghiệm nuôi cấy căn bám)

	Lưu lượng (lít/giờ)		
	270	550	820
PDMS có OH cuối mạch (so sánh)	100	100	95
STP-10 (sáng chế)	80	40	30
STP-30 (sáng chế)	96	82	60
STP-15 (sáng chế)	94	88	82
STP-35 (sáng chế)	98	98	95
S XP 2749 (sáng chế)	84	74	68

Ví dụ 3 – Bám dính vào các lớp phủ lót/liên kết khác nhau

Đối với chế phẩm phủ tránh hà khác nhau, độ bám dính vào các lớp phủ lót/liên kết khác nhau đã được xác định.

Điều chế chế phẩm phủ liên kết acrylic 1

Polyacrylat có nhóm chức siloxan được điều chế bằng cách copolyme hóa hỗn hợp methyl metacrylat, lauryl metacrylat và trimetoxysilylpropyl metacrylat với sự hiện diện của mercaptopropyl trimetoxysilan với vai trò là chất chuyển mạch và 2,2'azobis(2-methylbutyronitrile (AMBN) là chất khơi mào trong dung môi methyl n-amyl xeton (MAK) ở 100 °C. Tỷ lệ mol giữa methyl metacrylat/lauryl metacrylat/trimetoxysilylpropyl metacrylat/ mercaptopropyltrimetoxysilan là 70/12/15/3. Thu được dung dịch 70 % kl của polyme trong MAK.

Điều chế chế phẩm phủ liên kết acrylic 2

Polyacrylat có nhóm chức siloxan được điều chế như đã mô tả trên đây đối với chế phẩm phủ liên kết acrylic 1, nhưng với trimetoxysilylmethyl metacrylat thay cho trimetoxysilylpropyl metacrylat.

Sơn lót/phủ liên kết thương phẩm được sử dụng

Intershield 300 (của AkzoNobel): sơn lót gốc epoxy

Intergard 263 (của AkzoNobel): sơn lót/phủ liên kết gốc epoxy

Intertuf 203 (của AkzoNobel): sơn lót gốc vinyl

Interprotect (của AkzoNobel): sơn lót gốc epoxy-amin

Primocon (của AkzoNobel): sơn lót gốc vinyl

Chế phẩm phủ tránh hà

Năm chế phẩm phủ tránh hà đã được điều chế với thành phần được trình bày trên Bảng 6.

Bảng 6 – Lớp phủ bề mặt tránh hà dùng cho thử nghiệm độ bám dính (tất cả các thành phần tính theo % kl)

	1	2	3	4	5
STP-E10	85	89,5		40,5	27
STP E15					
STP-E35			69,5		
Polyacrylat có các nhóm alkoxysilyl *				27	40,5
Chất tăng cường bám dính	1,5				
Chất đóng rắn (tetraetyloctosilic đioxit)				1,5	1,5
Chất xúc tác kẽm**	2	0,5	0,5	1	1
Dung môi (xylen)	10	10	30		
Dung môi (1-metoxi-2-propanol)				30	30
Dầu polysiloxan biến tính poly(oxyetylen) **					
Chất tăng cường bám dính (polyolefin clo hóa)	1,5				

* Cùng polyme với polyme trong chế phẩm phủ liên kết acrylic 1

** (K-KAT® 670)

*** DC-57 (của DOW)

Kiểm nghiệm độ bám dính

Một lớp sơn lót hoặc chế phẩm phủ liên kết được phủ trực tiếp lên tấm thủy tinh chưa sơn phủ. Lớp phủ được để cho khô và lớp thứ hai là chế phẩm phủ tránh hà được phủ. Độ bám dính giữa lớp phủ thứ nhất (lót hoặc liên kết) và lớp phủ thứ hai (tránh hà) được xác định bằng cách sử dụng thử nghiệm bám dính dao nhíp. Trong kiểm nghiệm này, dao nhíp được sử dụng để rạch hình chữ V lên cả hai lớp phủ; khi đó mức độ bám dính được đánh giá bằng cách chèn mũi dao nhíp vào dưới lớp phủ tại góc của chữ V, ghi nhận việc tách lớp phủ thứ hai ra khỏi lớp phủ thứ nhất là khó hay dễ như thế nào.

Bảng 7 – kết quả kiểm nghiệm độ bám dính

Sơn lót	Lớp phủ bề mặt tránh hà				
	1	2	3	4	5
Chế phẩm phủ liên kết crylic 1*	Rất tốt	Rất tốt	Rất tốt		
Chế phẩm phủ liên kết acrylic 2*	Rất tốt	Rất tốt	Rất tốt	Rất tốt	Rất tốt
Intershield 300	Kém				
Intergard 263	Kém				
Intertuf 203			Kém		
Interprotect				yếu	khá
Primocon				yếu	khá

* được phủ dưới dạng 70 % kl polyme trong MAK

Ví dụ 4 – nhiễm bẩn

Tác động của nhiễm bẩn bề mặt với hệ nhựa có thể đóng rắn đến cảm quan mỹ thuật của lớp phủ hoàn tất polyuretan được phủ sau đó đã được xác định như sau.

Trên tấm thử nghiệm bằng nhôm được sơn lót với sơn lót gốc epoxy, dung dịch loãng của hệ nhựa có thể đóng rắn (1 % kl trong xylen) bằng cách sử dụng thanh gạt 50 µm. Nhựa được để khô trong 4 giờ ở điều kiện xung quanh.

Sử dụng thanh gạt để phủ chế phẩm phủ hoàn tất polyuretan lên lớp phủ đã khô với độ dày ướt là 150 µm. Chế phẩm phủ polyuretan được để khô và cảm quan của lớp phủ hoàn tất polyuretan được xác định. Cảm quan của lớp phủ hoàn tất polyuretan được phân loại như sau:

1. Lớp phủ không bị ảnh hưởng 100%
2. 1% – 20% diện tích có khuyết tật bề mặt
3. 21% - 50% diện tích có khuyết tật bề mặt
4. Trên 50% diện tích có khuyết tật bề mặt

Các khuyết tật bề mặt có thể ở dạng lỗ kim, mắt cá, kém thấm ướt bề mặt hoặc các đặc trưng bề mặt không mong muốn khác.

Kết quả được trình bày trên Bảng 8.

Bảng 8 – Thử nghiệm nhiễm bẩn

Hệ nhựa có thể đóng rắn gây nhiễm bẩn	Cảm quan của lớp phủ polyuretan
100 % kl PDMS có thể đóng rắn ẩm	4
99,5 % kl STP-35 + 0,5 % kl chất xúc tác kẽm	1
98,5 % kl STP-35 + 1 % kl PDMS + 0,5 % kl chất xúc tác kẽm	2
94,5 % kl STP-35 + 5 % kl PDMS + 0,5 % kl chất xúc tác kẽm	4
89,5 % kl STP-35 + 10 % kl PDMS + 0,5 % kl chất xúc tác kẽm	4

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Nền được phủ với hệ phủ nhiều lớp bao gồm:
 - a) lớp lót tùy chọn được phủ lên nền và kết tụ từ chế phẩm phủ lót;
 - b) lớp phủ liên kết được phủ lên nền hoặc lên lớp lót tùy chọn, được kết tụ từ chế phẩm phủ liên kết bao gồm polyme kết dính có thể thu được bằng cách đồng trùng hợp hỗn hợp các monome chưa bão hòa kiểu etylen, polyme kết dính bao gồm các nhóm chức alkoxysilyl có thể đóng rắn; và
 - c) lớp phủ trên cùng được phủ lên lớp phủ liên kết, lớp phủ trên cùng được kết tụ từ chế phẩm phủ tránh hà thể lỏng không nước bao gồm hệ nhựa có thể đóng rắn bao gồm

i) polyme có thể đóng rắn có mạch chính được chọn từ polyuretan, polyete, polyeste, polycarbonat hoặc sản phẩm lai của hai hoặc nhiều chất trong số đó, và có ít nhất một nhóm alkoxysilyl cuối mạch hoặc treo có công thức



trong đó:

n bằng 1, 2 hoặc 3, ưu tiên hơn là 2 hoặc 3;

R^1 và R^2 , độc lập với nhau, là gốc alkyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, ưu tiên hơn là từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon;

m là số nguyên có giá trị trong phạm vi từ 1 đến 20, và, tùy chọn

ii) chất đóng rắn và/hoặc chất xúc tác, trong đó chế phẩm phủ tránh hà thể lỏng không nước hầu như không chứa polysiloxan có thể đóng rắn.

2. Nền theo điểm 1, trong đó các monome chưa bão hòa kiểu etylen là các este của axit acrylic và/hoặc axit metacrylic, ưu tiên hơn là các este C1-C16 của axit acrylic và/hoặc axit metacrylic.

3. Nền theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme có thể đóng rắn (i) có ít nhất một nhóm alkoxysilyl cuối mạch có công thức (I), tốt hơn là ít nhất hai nhóm cuối mạch này.

4. Nền theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó ít nhất một nhóm

alkoxysilyl cuối mạch hoặc treo được gắn vào mạch chính của polyme có thể đóng rắn (i) thông qua liên kết uretan hoặc liên kết ure.

5. Nền theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó m bằng 1 hoặc 3, tốt hơn là 1.

6. Nền theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó R^2 là gốc methyl hoặc etyl.

7. Nền theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó hệ nhựa có thể đóng rắn bao gồm chất đóng rắn được chọn từ nhóm bao gồm tetra-alkoxyoctosilic đioxit và sản phẩm ngưng tụ một phần của chúng, alkoxyasilan có nhóm chức hữu cơ, và các tổ hợp của chúng, tốt hơn là chất đóng rắn là tetra-alkoxyoctosilic đioxit hoặc sản phẩm ngưng tụ một phần của chúng, alkoxyasilan có nhóm chức hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm amino alkoxyasilan, glycidoxy alkoxyasilan, metacryloxy alkoxyasilan, carbamato alkoxyasilan, và alkoxyasilan có nhóm chức isoxyanurat, hoặc tổ hợp của chúng.

8. Nền theo điểm 7, trong đó chất đóng rắn là alkoxyasilan có nhóm chức hữu cơ với nhóm chức alkoxyasilyl ở vị trí alpha so với nhóm chức hữu cơ, tốt hơn là chất đóng rắn là (N,N-dietylaminometyl) trietoxysilan, và chế phẩm phủ hầu như không chứa chất xúc tác đóng rắn.

9. Nền theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó chế phẩm phủ tránh hà không chứa chất diệt sinh vật biển.

10. Nền theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó chế phẩm phủ tránh hà bao gồm hợp chất không đóng rắn, không hóa hơi.

11. Nền theo điểm 10, trong đó hợp chất không đóng rắn, không hóa hơi được chọn từ nhóm bao gồm các polyme flo hóa, sterol và dẫn xuất sterol, và dầu polysiloxan biến tính ưa nước, tốt hơn là từ nhóm bao gồm các dầu polysiloxan biến tính ưa nước.

12. Nền theo điểm 11, trong đó chế phẩm phủ tránh hà bao gồm dầu polysiloxan biến tính ưa nước không đóng rắn, không hóa hơi và dầu polysiloxan biến tính ưa nước không đóng rắn, không hóa hơi là polysiloxan biến tính poly(oxyalkylen).

13. Nền theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó polyme có thể đóng rắn (i) không có các nguyên tử flo.

14. Quy trình chống hà bám trên bề mặt vật thể nhân tạo, bao gồm các công đoạn:

(a) tùy chọn phủ lớp lót lên ít nhất một phần của bề mặt của vật thể nhân tạo;

(b) phủ lớp phủ liên kết được kết tụ từ chế phẩm phủ liên kết được xác định trong điểm 1 hoặc điểm 2 lên ít nhất một phần bề mặt của vật thể nhân tạo, hoặc lên lớp lót được phủ trong công đoạn (a);

(c) phủ chế phẩm phủ tránh hà được xác định trong điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13 lên lớp phủ liên kết đã phủ;

(d) để chế phẩm phủ liên kết và chế phẩm phủ tránh hà đóng rắn để tạo thành lớp phủ liên kết đóng rắn và lớp phủ tránh hà đóng rắn; và

(e) nhấn chìm vật thể nhân tạo ít nhất một phần trong nước.