



(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)



1-0042956

(51)^{2020.01} C09D 5/16

(13) B

(21) 1-2020-03558

(22) 13/07/2018

(86) PCT/EP2018/069081 13/07/2018

(87) WO 2019/115020 A1 20/06/2019

(30) 17207444.5 14/12/2017 EP

(45) 27/01/2025 442

(43) 25/09/2020 390

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

Velpervveg 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) CHẾ PHẨM PHỦ THOÁT HÀ, NỀN ĐƯỢC PHỦ CHẾ PHẨM PHỦ NÀY VÀ
QUY TRÌNH CHỐNG HÀ SỬ DỤNG CHẾ PHẨM NÀY

(21) 1-2020-03588

(57) Sáng chế đề xuất chế phẩm phủ thoát hà thể lỏng không nước để chống hà bám vào vật thể nhân tạo, bao gồm hệ nhựa có thể đóng rắn (A) bao gồm i) polyme có thể đóng rắn không chứa nguyên tử flo và có mạch chính được chọn từ polyuretan, polyete, polyeste, polycacbonat hoặc hợp chất lai của hai hoặc nhiều hơn trong số đó, và có ít nhất một nhóm alkoxysilyl treo hoặc cuối mạch và ii) tùy chọn chất đóng rắn và/hoặc chất xúc tác; và (B) chất diệt sinh vật biển và/hoặc 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, trong đó chế phẩm phủ cơ bản là không chứa polysiloxan có thể đóng rắn, và trong đó chế phẩm phủ cơ bản là không chứa polysiloxan không đóng rắn khác dầu polysiloxan biến tính ưa nước không thể đóng rắn.

Sáng chế còn đề xuất nền được phủ chế phẩm phủ thoát hà, quy trình chống hà bám vào vật thể nhân tạo trong đó sử dụng sản phẩm chế phẩm phủ này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến chế phẩm phủ thoát hà thể lỏng không nước để chống sinh vật nước bám bản (hà) vào vật thể nhân tạo, nền được phủ chế phẩm phủ này và sử dụng chế phẩm phủ này để chống hà bám vào vật thể nhân tạo.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các kết cấu nhân tạo như thân tàu thuyền, phao, dàn khoan, thiết bị xưởng sửa chữa tàu, dàn khoan sản xuất dầu, thiết bị nuôi trồng thủy sản và lưới đánh bắt và ống, được nhận chìm trong nước, hoặc có nước chảy qua, dễ bị bám bản 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 dàn khoan và sản xuất dầu khí, dàn 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 sơn 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, 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.

Do đó, trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế có nhu cầu đối với chế phẩm phủ thoát hà không tạo điều kiện tăng ô nhiễm nhưng vẫn có các tính chất thoát hà và tính chất cơ học tốt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Điều đáng ngạc nhiên được phát hiện là chế phẩm phủ thoát hà không nước có thể được tạo ra bằng cách sử dụng hệ nhựa (A) bao gồm một số mạch chính polyme hữu cơ nhất định có các nhóm alkoxysilyl treo và/hoặc cuối mạch, và chất diệt sinh vật biển và/hoặc 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 với vai trò hợp chất chống hà bổ sung (B), trong đó chế phẩm phủ cơ bản là không chứa nhựa polysiloxan không thể đóng rắn và cơ bản là không chứa polysiloxan không thể đóng rắn khác với dầu polysiloxan biến tính ưa nước không thể đóng rắn.

Theo đó, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất chế phẩm phủ thoát hà không nước để chống hà bám vào vật thể nhân tạo, bao gồm:

(A) hệ nhựa có thể đóng rắn bao gồm

i) polyme có thể đóng rắn không có nguyên tử flo và có mạch chính được chọn từ polyuretan, polyete, polyeste, polycarbonat hoặc hợp chất lai của hai hoặc nhiều hơn trong số đó, và có ít nhất một nhóm alkoxysilyl treo hoặc cuối mạch 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 với giá trị trong phạm vi từ 1 đến 20, và

ii) tùy chọn chất đóng rắn và/hoặc chất xúc tác; và

(B) chất diệt sinh vật biển và/hoặc 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,

trong đó chế phẩm phủ cơ bản là không chứa polysiloxan có thể đóng rắn, và trong đó chế phẩm phủ cơ bản là không chứa polysiloxan không thể đóng rắn khác với dầu polysiloxan biến tính ưa nước không thể đóng rắn.

Chế phẩm phủ theo sáng chế tạo ra lớp phủ có các đặc tính thoát hà tương tự

hoặc thậm chí tốt hơn lớp phủ gốc nhựa polysiloxan. Hơn nữa, chế phẩm phủ này tạo ra lớp phủ có các đặc tính chống băng giá. Ưu điểm quan trọng của chế phẩm phủ tránh hà theo sáng chế là các bề mặt bị nhiễm lượng nhỏ chế phẩm phủ có thể được phủ sơn lót hoặc sơn bề mặt mà không có ảnh hưởng tiêu cực đối với tính bám dính hoặc thẩm mỹ. Ưu điểm khác là nó tạo ra nền được phủ có cơ tính cải thiện, đặc biệt là khả năng chịu mài mòn, so với nền được phủ các lớp phủ gốc nhựa polysiloxan.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất nền được phủ chế phẩm phủ thoát hà theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế. Tốt hơn là, nền được phủ hệ phủ nhiều lớp bao gồm lớp sơn liên kết kết tụ từ chế phẩm phủ liên kết bao gồm polyme kết dính với các nhóm chức alkoxysilyl và lớp phủ bề mặt kết tụ từ chế phẩm phủ thoát hà theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế.

Sau khi 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 nhận 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 nhận chìm trong môi trường nước, chẳng hạn như các ứng dụng hải hành và nuôi trồng thủy sản. Lớp phủ có thể được sử dụng cho các kết cấu cả tĩnh lẫn động, chẳng hạn như thân tàu thuyền, phao, dàn khoan, dàn sản xuất dầu, tàu dỡ tải và kho chứa sản xuất nổi (floating production storage and offloading, FPSO), kho nổi và tái hóa 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 nhận chìm trong nước.

Theo đó, sáng chế đề xuất, theo khía cạnh thứ ba, quy trình chống hà bám vào vật thể nhân tạo, quy trình bao gồm các công đoạn:

- (a) phủ chế phẩm phủ thoát hà theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế lên ít nhất một phần bề mặt của vật thể nhân tạo;
- (b) đóng rắn chế phẩm phủ thoát hà để tạo thành lớp phủ thoát hà đóng rắn; và
- (c) nhấn chìm vật thể nhân tạo ít nhất một phần trong nước.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chế phẩm phủ thoát hà theo sáng chế là chế phẩm phủ thể lỏng không nước. Chế phẩm này bao gồm hệ nhựa có thể đóng rắn (A) bao gồm i) polyme có thể đóng rắn và ii) tùy chọn chất đóng rắn (chất liên kết ngang) và/hoặc chất xúc tác đóng rắn. Để chống hà tốt hơn, chế phẩm phủ có thêm chất diệt sinh vật biển và/hoặc 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 là thành phần (B). Chế phẩm phủ thoát hà có thể có thêm dung môi hữu cơ, bột màu (pigment), và một trong số 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 và cơ bản là không chứa polysiloxan không thể đóng rắn ngoài dầu polysiloxan biến tính ưa nước không thể đóng rắn.

Polysiloxan có thể đóng rắn trong bản mô tả này có nghĩa là polyme có mạch chính có các liên kết Si-O-Si, với ít nhất một số trong số các nguyên tử silic gắn vào nguyên tử cacbon, và có các nhóm chức có thể liên kết ngang cuối mạch và/hoặc treo. Các nhóm chức có thể liên kết ngang trong bản mô tả này có nghĩa là các nhóm có thể tự ngưng tụ hoặc ngưng tụ với chất liên kết ngang để tạo thành các liên kết ngang hóa trị hai khi được phủ trong điều kiện bình thường, thông thường là ở nhiệt độ trong phạm vi từ -10 °C đến 50 °C, chẳng hạn như các nhóm silanol, alkoxysilyl, acetoxysilyl hoặc oximesilyl cuối mạch hoặc treo.

Nhóm treo trong bản mô tả này có nghĩa là nhóm bên, tức là không phải nhóm cuối mạch.

“Cơ bản không chứa hợp chất” trong bản mô tả này có nghĩa là chế phẩm bao gồm dưới 0,5 % kl, tốt hơn là dưới 0,1 % kl hợp chất này, tốt hơn là chế phẩm hoàn toàn không chứa hợp chất này.

Chế phẩm phủ thoát hà theo sáng chế là chế phẩm phủ thể lỏng. Điều này có nghĩa là chế phẩm ở thể lỏng ở nhiệt độ thường và có thể phủ ở điều kiện thường lên nền bằng các kỹ thuật sơn phủ đã biết đối với các chất lỏng, chẳng hạn như sơn bằng cọ, sơn bằng con lăn, nhúng, phủ bằng thanh kéo hoặc phun.

Chế phẩm phủ 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, dạng hòa tan hoặc phân tán trong môi trường lỏng không nước. Chế phẩm phủ có thể bao gồm dung môi hữu cơ để đạt được độ nhớt sơn phủ mong muốn. Trong phương án khác, chế phẩm phủ có thể không chứa dung môi hữu cơ, ví dụ, khi polyme có thể đóng rắn, tùy chọn sau khi thêm chất pha loãng có hoạt tính và/hoặc chất hóa dẻo thể lỏng, là chất lỏng có độ nhớt đủ thấp. Chế phẩm phủ có thể có lượng nước nhỏ, ví dụ như nước bị đưa vào mà không có chủ ý cùng với các thành phần khác của chế phẩm phủ, chẳng hạn như bột màu và hoặc dung môi hữu cơ, vốn chứa lượng nước nhỏ dưới dạng tạp chất. Chế phẩm phủ tốt hơn là bao gồm 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 không chứa nước.

Polyme có thể đóng rắn (i) có mạch chính là polyuretan, polyete, polyeste, polycacbonat, hoặc hợp chất lai của hai hoặc nhiều hơn trong số đó. Mạch chính polyuretan trong bản mô tả này có nghĩa là mạch chính với các liên kết uretan. Mạch chính như vậy được tạo thành bằng cách cho phản ứng hỗn hợp giữa rượu đa chức (polyol) và polyisoxyanat, tốt hơn là di-isoxyanat. Polyol hoặc polyisoxyanat bất kỳ thích hợp có thể được sử dụng. Ví dụ về polyol thích hợp 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 trong bản mô tả này 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 trong bản mô tả này được gọi là hợp chất lai polyeste/polyuretan. Tốt hơn là, polyme có thể đóng rắn (i) có mạch chính là polyuretan, polyete, hoặc 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 với giá trị trong phạm vi từ 1 đến 20.

Gốc hydrocacbon bão hòa hóa trị hai C_mH_{2m} liên kết nhóm alkoxysilyl - $Si(R^1)_{(3-n)}(OR^2)_n$ với mạch chính của polyme có thể đóng rắn (i), tốt hơn là qua liên kết uretan hoặc ure. Tốt hơn là, m là số nguyên với giá trị trong phạm vi từ 1 đến 6. Tốt hơn nữa 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 ra hoạt tính cao hơn của (các) nhóm alkoxysilyl và cùng với hoạt tính cao đó là 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 các nhóm metoxy hoặc etoxy (R^2 là gốc metyl hoặc etyl). Trong trường hợp một hoặc hai nhóm alkoxy, lần lượt hai hoặc một gốc alkyl R^1 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 nữa 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 nữa là ít nhất hai nhóm alkoxysilyl cuối mạch có công thức (I).

Polyme có thể đóng rắn (i) không có nguyên tử flo và 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 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 Mỹ số US 5,990,257. Polyme như vậy, ví dụ, 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 popyol lai polyete-polyuretan hoặc bằng cách 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. Ví dụ về thương phẩm 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 có thể bao gồm thêm polyme có thể đóng rắn khác polyme có thể đóng rắn (i). Nếu polyme có thể đóng rắn thêm như vậy hiện diện, polyme có thể đóng rắn thêm tốt hơn là polyme có thể đóng rắn bao gồm các nhóm chức alkoxysilyl treo và/hoặc cuối mạch, ví dụ poly(met)acrylat bao gồm các nhóm alkoxysilyl treo. Polyme có thể đóng rắn thêm như vậy với các nhóm chức alkoxysilyl treo và/hoặc cuối mạch có thể hiện diện với lượng tối đa đến 80 % kl, tốt hơn là đến 70 % kl, tốt hơn nữa là trong phạm vi từ 10 đến 60 % kl, tính trên tổng khối lượng của polyme có thể đóng rắn (i) và polyme có thể đóng rắn thêm có nhóm chức alkoxysilyl.

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

Hệ nhựa có thể đóng rắn tốt hơn là bao gồm chất đóng rắn hoặc chất xúc tác đóng rắn. Hệ nhựa này cũng có thể bao gồm cả chất đóng rắn lẫn chất xúc tác đóng rắn.

Chất đóng rắn (còn gọi là chất liên kết ngang) có thể là chất đóng rắn bất kỳ thích hợp để liên kết ngang các nhóm chức alkoxysilyl 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. Các silan có nhóm chức đã được biết là các chất đóng rắn thích hợp. Chất đóng rắn được ưu tiên bao gồm tetra-alkoxy octosilicat (còn gọi là tetra-alkoxysilan), chẳng hạn như tetra-etyloctosilicat hoặc sản phẩm ngưng tụ một phần của chúng, và alkoxysilan có nhóm chức hữu cơ, chẳng hạn như amino alkoxysilan, glycidoxy alkoxysilan, metacryloxy alkoxysilan, carbamato alkoxysilan, và alkoxysilan 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 chúng, N-[3-(trimetoxysilyl)propyl]etylendi-amin, và (N,N-dietylaminometyl) trietoxysilan.

Chất đóng rắn có thể được sử dụng với lượng bất kỳ thích hợp, thông thường tối đa 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 có nhóm chức alkoxysilyl tại vị trí alpha so với nhóm chức hữu cơ được sử dụng làm chất đóng rắn, chế phẩm phủ có thể được đóng rắn ở điều kiện thường mà không có 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 alpha aminosilan. (N,N-dietylaminometyl)triethoxysilan là alpha aminosilan được đặc biệt ưu tiên.

Thay vì chất đóng rắn, hoặc ngoài 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 cacboxylic của các kim loại khác nhau, chẳng hạn như thiếc, kẽm, sắt, chì, bari và zirconium. Muối như vậy tốt hơn là muối của axit cacboxylic mạch dài, ví dụ như dibutyl thiếc dilaurat, dioctyl thiếc dilaurat, dibutyl thiếc dioctoat, sắt stearat, thiếc (II) octoat, và chì octoat. Ví dụ khác về chất xúc tác thích hợp bao gồm hợp chất bismut hữu cơ, titan hữu cơ, phosphat hữu cơ như bis(2-etylhexyl) hydro phosphat. Chất xúc tác thích hợp khác bao gồm các hợp chất vòng càng, ví dụ như dibutyl thiếc axetoaxetonat, hoặc hợp chất bao gồm các phối tử amin ví dụ như 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-en. Chất xúc tác có thể bao gồm axit hữu cơ halo hóa có ít nhất một thành phần thế halo ở nguyên tử cacbon ở vị trí alpha so với nhóm axit và/hoặc ít nhất một thành phần thế halo ở nguyên tử cacbon ở vị trí beta so với nhóm axit, hoặc dẫn xuất có thể thủy phân để tạo thành axit trong điều kiện phản ứng ngưng tụ. Trong phương án khác, chất xúc tác có thể như được mô tả trong các công bố đơn quốc tế số 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 của polyme có thể đóng rắn cộng chất đóng rắn tùy chọn cộng chất xúc tác), tốt hơn nữa 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 được trộn ngay trước khi sơn phủ chế phẩm phủ.

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

Hợp chất không đóng rắn, không hóa hơi được chọn từ nhóm bao gồm polyme flo hóa, sterol và dẫn xuất sterol, ví dụ như lanolin, lanolin oil, hoặc lanolin axetyl hóa, và dầu polysiloxan biến tính ưa nước, chẳng hạn như dầu poly(oxyalkylen) biến tính polysiloxan.

Ví dụ về polyme flo hóa thích hợp bao gồm perfloropolyete mạch thẳng hoặc mạch nhánh có đầu trifometyl flo được che (ví dụ như dịch Fomblin Y®, Krytox K®, hoặc dầu Demnum S®); perfloropolyete mạch thẳng có đầu đi-(OH) hữu cơ được che (ví dụ như Fomblin Z DOL®, Fluorolink E®); polyclotrifloetylen trọng lượng phân tử thấp (ví dụ như dịch Daifloil CTFE®); và polyme hoặc iolygome chứa oxyalkylen flo hóa như được mô tả trong công bố đơn quốc tế WO 2014/131695. Dầu polysiloxan biến tính ưa nước không thể đóng rắn đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và ví dụ như được mô tả ở các trang từ 22 đến 26 của công bố đơn quốc tế WO 2013/000479, được tích hợp vào bản mô tả này bằng cách tham chiếu đối với phần mô tả dầu polysiloxan biến tính ưa nước không thể đóng rắn. Dầu polysiloxan biến tính ưa nước không thể đóng rắn như vậy không bao gồm silanol, alkoxysilyl cuối mạch, treo hoặc nhóm silic có hoạt tính khác bất kỳ.

Tốt hơn là, chế phẩm phủ bao gồm hợp chất không đóng rắn, không hóa hơi

như được định nghĩa trên đây. 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 nữa là từ nhóm bao gồm dầu polysiloxan biến tính poly(oxyalkylen). Dầu polysiloxan biến tính poly(oxyalkylen) như vậy có thể chứa 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 có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là bao gồm các bán phần oxyetylen và/hoặc oxypropylen. Các nhóm poly(oxyalkylen) copolyme hóa treo, cuối mạch hoặc khối tốt hơn là bao gồm từ 1 đến 50 bán phần oxyalkylen, tốt hơn nữa là từ 2 đến 20 bán phần oxyalkylen. Dầu polysiloxan có thể bao gồm trong phạm vi từ 1 đến 100 nhóm poly(oxyalkylen) cuối mạch/treo và/hoặc 1 đến 100 khối poly(oxyalkylen) copolyme hóa, tốt hơn là trong phạm vi từ 1 đến 50, tốt hơn nữa là từ 2 đến 20. Dầu polysiloxan biến tính ưa nước đặc biệt phù hợp là polydimetylsiloxan bao gồm các nhóm poly(oxyetylen) treo và bao gồm các nhóm alkyl treo không phải nhóm methyl.

Các 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 nữa là có ba nguyên tử cacbon. Các nhóm poly(oxyalkylen) cuối mạch hoặc treo có thể được che chắn với nhóm bất kỳ thích hợp, tốt hơn là nhóm hydroxyl, ete, hoặc este, tốt hơn nữa là nhóm hydroxyl hoặc ete hoặc este có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon, ví dụ như nhóm axetat.

Ví dụ về thương phẩm của 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 (của Siltech), và BYK333 (của BYK). Hợp chất không đóng rắn, không hóa hơi có thể được thêm vào với lượng bất kỳ thích hợp, thông thường lên 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 nữa là từ 2 đến 7 % kl.

Chất diệt sinh vật biển trong bản mô tả này có nghĩa là hóa chất được biết có hoạt tính diệt sinh vật hóa học hoặc sinh học đối với sinh vật biển hoặc nước ngọt. Các chất diệt sinh vật biển thích hợp đã được biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và bao gồm 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 của đồng như đồng oxit, đồng thioxyanat, đồng thanh, đồng cacbonat, đồng clorua, hợp kim đồng niken, và muối bạc như bạc clorua hoặc nitrat; các chất diệt sinh vật kim loại hữu cơ và cơ kim bao gồm kẽm pyrithion (muối kẽm của 2-pyridinthiol-1-oxit), đồng pyrithion, bis (N-cyclohexyl-điazeni đioxy) đồng, kẽm etylen-bis(đithiocarbamat) (ví dụ như zineb), kẽm đimetyl đithiocarbamat (ziram), và mangan etylen-bis(đithiocarbamat) được tạo thành phức chất với muối kẽm (ví dụ như mancozeb); và chất diệt sinh vật hữu cơ bao gồm focmandehyt, đodecylguanidin monohydroclorua, thiabendazol, N-trihalometyl thiophthalimit, trihalometyl thiosulphamites, N-aryl maleimit như N-(2,4,6-triclophenyl) maleimit, 3-(3,4-điclophenyl)-1,1-đimetylure (diuron), 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, điclofluanit, điiotmetyl-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-đicacbonitril (dithianon), 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-triflorometyl pyrol (tralopyril), và furanon, chẳng hạn như 3-butyl-5-(đibrommetyliđen)-2(5H)-furanon, và hỗn hợp của chúng, lacton vòng lớn chẳng hạn như avermectin, ví dụ như avermectin B1, ivermectin, doramectin, abamectin, amamectin và selamectin, và muối amoni bậc bốn chẳng hạn như đidecylđimetylamoni clorua và alkylđimetylbenzylamoni clorua.

Trong phương án tùy chọn, chất diệt sinh vật được nang hóa, hấp thụ, bẫy bắt, trợ giúp hoặc liên kết toàn phần hoặc một phần. Một số chất diệt sinh vật khó hoặc nguy hại khi xử lý và do đó thuận tiện hơn là được sử dụng dưới dạng nang hóa, hấp

thụ, bẫy bắt, trợ giúp hoặc liên kết. Việc nang hóa, hấp thụ, bẫy bắt, trợ giúp hoặc liên kết chất diệt sinh vật có thể tạo ra cơ chế thứ hai để kiểm soát quá trình tiết rỉ chất diệt sinh vật từ hệ phủ để đạt được tác dụng phóng thích từ từ và kéo dài hơn. Đối với sáng chế, phương pháp nang hóa, hấp thụ, bẫy bắt, trợ giúp hoặc liên kết chất diệt sinh vật không có giới hạn cụ thể. Ví dụ về cách 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 hoặc polyvinyl axetat-phenolic thủy phân thành đơn hoặc thành kép như được mô tả trong patent Châu Âu số 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 bán với tên gọi là Sea-Nine 211N R397 Marine Antifouling Agent. Ví dụ về cách chất diệt sinh vật được hấp thụ hoặc trợ giúp hoặc liên kết có thể được điều chế bao gồm việc sử dụng các phức chất khách – chủ chẳng hạn như clathrat như được mô tả trong patent Châu Âu số 709 358, nhựa phenolic như được mô tả trong patent Châu Âu EP 880 892, chất hấp thụ nền cacbon chẳng hạn như những chất được mô tả trong patent Châu Âu EP 1 142 477, hoặc chất mang có lỗ xốp siêu vi vô cơ chẳng hạn như oxit silic vô định hình, alumina vô định hình, pseudoboehmit hoặc zeolit như được mô tả trong patent Châu Âu EP 1 115 282.

Khi xét các quan ngại về môi trường và sức khỏe liên quan đến việc sử dụng chất diệt sinh vật trong chế phẩm phủ để chống hà theo sáng chế, thành phần (B) trong chế phẩm phủ theo sáng chế tốt hơn là không phải chất diệt sinh vật biển.

Do đó, trong phương án ưu tiên, chế phẩm phủ cơ bản là hoặc hoàn toàn không chứa chất diệt sinh vật biển và khả năng chống hà tăng cường được tạo ra nhờ thành phần không phải chất diệt sinh vật, thành phần không phải chất diệt sinh vật này là 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.

Dung môi thích hợp để sử dụng trong chế phẩm phủ bao gồm hydrocacbon thơm, rượu, xeton, este và hỗn hợp của chúng với một hoặc nhiều hydrocacbon béo. Dung môi ưu tiên bao gồm xeton chẳng hạn như metyl isopentyl xeton và/hoặc dung môi hydrocacbon, chẳng hạn như xylen, trimetyl benzen, hoặc hydrocacbon béo mạch vòng hoặc không mạch vòng, cũng như hỗn hợp của chúng.

Chế phẩm phủ thoát 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 thoát hà, chẳng hạn như chất thấm ướt, chất phân tán, chất trợ chảy, chất điều khiển 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 cacbonat, oxit silic hoặc silicat (chẳng hạn như bột tan (talc), feldspar, và đất sét), bao gồm oxit silic nung, bentonit và đất sét khác. Một số bột màu độn, chẳng hạn như oxit silic khói, có thể có tác dụng xúc biến đối với chế phẩm phủ. Tỷ lệ chất độn có thể nằm 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 oxit sắt đen, oxit sắt đỏ, oxit sắt vàng, titan dioxit, kẽm oxit, than đen, than chì, molybdat đỏ, molybdat vàng, kẽm sunfua, antimon oxit, natri nhôm sulfosilicat, quinacridon, xanh lam phthaloxyanin, xanh lục phthaloxyanin, xanh lam indanthron, coban nhôm oxit, carbazoldioxazin, crom oxit, cam isoindolin, bis-axetoaxto-tolidiol benzimidazolone, vàng quinaphtalon, vàng isoindolin, tetracloisoindolinon, và vàng quinophtalon, vật liệu vảy kim loại (ví dụ như vảy nhôm).

Chế phẩm 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 tốt hơn là nằm trong phạm vi 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 tốt hơn là có hàm lượng không hóa hơi, được định nghĩa là tỷ lệ phần trăm khối lượng chất không hóa hơi trong chế phẩm phủ, ít nhất là 35 % kl, tốt hơn nữa là ít nhất 50 % kl, tốt hơn nữa 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 của Hiệp hội về Kiểm nghiệm và Vật liệu Mỹ (ASTM) số D2697.

Sáng chế còn liên quan đến nền được phủ chế phẩm phủ thoát hà theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế. Chế phẩm phủ thoát hà có thể được phủ bằng các kỹ thuật đã biết để sơn phủ chế phẩm phủ dạng lỏng, chẳng hạn như sơn phủ bằng cọ, con lăn, nhúng, thanh gạt hoặc phun (không có không khí và thông thường).

Nền có thể là bề mặt của kết cấu sẽ được nhận 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 (composite) của nhựa có sợi gia cố. Trong phương án khác, nền là bề mặt bằng tấm mang polyme đàn hồi. Khi đó chế phẩm phủ được phủ lên một mặt của tấm mang polyme đàn hồi, ví dụ như tấm mang polyvinyl clorua, và được đóng rắn, và sau đó mặt chưa phủ được cán lên bề mặt của kết cấu cần có các tính chất chống hà và/hoặc thoát hà, ví dụ như bằng cách sử dụng chất kết dính.

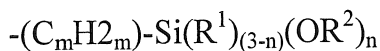
Để bám dính tốt vào nền, tốt hơn là sơn phủ chế phẩm phủ thoát hà lên nền có lớp sơn lót và/hoặc lớp sơn liên kết. Lớp sơn lót có thể được kết tụ từ chế phẩm sơn lót bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế, ví dụ như chế phẩm sơn lót gốc nhựa epoxy hoặc polyuretan. Tốt hơn nữa là, nền có lớp sơn liên kết kết tụ từ chế phẩm phủ liên kết, trước khi sơn phủ lớp phủ thoát hà được kết tụ từ chế phẩm phủ thoát hà theo sáng chế. Chế phẩm phủ liên kết có thể được sơn phủ lên bề mặt nền trần, lên bề mặt của nền đã sơn lót hoặc bề mặt nền chứa lớp phủ hiện hữu bằng chế phẩm chống hà hoặc thoát hà.

Các chế phẩm phủ liên kết đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế. Trong phương án ưu tiên, lớp sơn liên kết được kết tụ từ chế phẩm phủ liên kết bao gồm polyme kết dính có các nhóm chức alkoxysilyl có khả năng phản ứng với (các) nhóm alkoxysilyl cuối mạch hoặc treo của polyme có thể đóng rắn (i). Chế phẩm phủ liên kết như vậy đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và ví dụ như được mô tả trong công bố đơn quốc tế số WO 99/33927.

Polyme kết dính có các nhóm chức alkoxysilyl có thể đóng rắn trong chế phẩm phủ liên kết có thể là polyme kết dính bất kỳ thích hợp, ví dụ như polyuretan, polyure, polyeste, polyete, polyepoxy, hoặc polyme kết dính dẫn xuất từ các monome chưa bão

hòa kiểu etylen chẳng hạn như polyacrylat. Tốt hơn là, polyme kết dính là polyacrylat có các nhóm chức alkoxysilyl có thể đóng rắn. Polyacrylat trong bản mô tả này có nghĩa là polyme có thể thu được bằng quy trình polyme hóa gốc tự do của các monome acrylat và/hoặc (met)acrylat monomers.

Các nhóm chức alkoxysilyl tốt hơn là có công thức tổng quát sau đây:



trong đó n, R¹, R² và m như được định nghĩa trên đây đối với công thức (I). Tốt hơn là, n bằng 2 hoặc 3. R¹ và R², độc lập với nhau, tốt hơn là gốc alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là etyl hoặc metyl. Tốt hơn là, m là số nguyên với giá trị trong phạm vi từ 1 đến 6. Tốt hơn nữa 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 (met)acrylat, 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 nhóm chức có thể liên kết ngang khác nhóm chức alkoxysilyl.

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 đã được sử dụng trong các ví dụ.

Chất đóng rắn

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

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

Tetraethoxysilicat (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-ethylhexyl) 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 cuối mạch hoặc treo đã được xác định bằng cách trộn các polyme này với các lượng khác nhau của chất đóng rắn là gamma-aminosilan hoặc alpha-aminosilan, hoặc 0,5 % kl là chất xúc tác đóng rắn. Vệt kéo 200 μm của hỗn hợp được phủ lên tấm kính, và lớp phủ được để cho đóng rắn ở điều kiện thường (23 $^{\circ}\text{C}$, độ ẩm tương đối 50 %).

Thời gian đến khi khô cứng được xác định. Khô cứng có nghĩa là không thấy để lại dấu khi lớp phủ được đè mạnh bằng ngón tay và ngón tay được xoay 180 $^{\circ}$. Sau 24 giờ hoặc 1 tuần, kiểm nghiệm được dừng lại, và trạng thái khô (ướt, dính, khô bề mặt hoặc khô cứng được xác định.

Kết quả được trình bày trong các Bảng 2 và 3.

Bảng 1 – Polyme có thể đóng rắn được sử dụng

Tên polyme	Mạch chính	Nhóm alkoxysilyl	
GENIOSIL ® STP-E10	polyete	đimetoxy(metyl)silyl metylcarbamat	cuối mạch
GENIOSIL ® STP-E15	polyete	trimetoxysilyl propylcarbamat	cuối mạch
GENIOSIL ® STP-E30	polyete	đimetoxy(metyl)silyl metylcarbamat	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	trietoxysilyl	treo

Bảng 2 – Thời gian đóng rắn đến khi khô cứng đối với các polyme khác nhau với alpha aminosilan 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: 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	Dính sau 24 giờ		24 giờ*

* vẫn còn hơi dính 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	dính	khô bề mặt ^a	khô cứng ^b	khô cứng	khô cứng	khô cứng

^a 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 cặn 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 nhận 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 nhồn 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 l/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 cận bám được xác định đối với chế phẩm so sánh có polydimethylsiloxan kết thúc bằng hydroxyl là polyme có thể đóng rắn duy nhất, tetraethyloctosilic 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 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 cận bám (tất cả các thành phần được tính theo % 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 (tetraethyloctosilic 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 (l/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 – Hiệu năng thoát hà – kiểm nghiệm hà bám

Các tấm thử nghiệm ván ép loại hàng hải được sơn lót với sơn lót gốc epoxy/amin để đạt độ dày màng khô trung bình khoảng 100 μm . Lớp phủ liên kết gốc polyacrylat có nhóm treo alkoxysilyl (chế phẩm phủ liên kết acrylic 1, được điều chế như được mô tả trong Ví dụ 4) được phủ để có độ dày màng khô trung bình khoảng 100 μm và lớp phủ liên kết được để khô. Chế phẩm phủ bề mặt thoát hà được phủ lên các tấm đã xử lý trước với độ dày màng khô trung bình khoảng 150 μm .

Một số chế phẩm phủ bề mặt, mỗi chế phẩm bao gồm polyme có alkoxysilyl cuối mạch (i), chất xúc tác, chất đóng rắn tùy chọn (tetraethyloctosilicat), và dầu polysiloxan biến tính ưa nước được sơn phủ. Để so sánh, các chế phẩm phủ bề mặt tương đương không có dầu polysiloxan biến tính ưa nước (dịch không tương hợp) được sơn phủ (so sánh 1). Để so sánh thêm, lớp phủ bề mặt bao gồm polydimethylsiloxan có hydroxyl cuối mạch là polyme có thể đóng rắn và dầu polysiloxan biến tính ưa nước được phủ (so sánh 2). Các thành phần của các chế phẩm phủ bề mặt thoát hà được nêu trong Bảng 6.

Bảng 6 –Chế phẩm phủ được sử dụng trong thử nghiệm hà bám (tất cả các thành phần tính theo % kl)

	sáng chế (không có chất đóng rắn)	sáng chế (có chất đóng rắn)	so sánh 1 (không có dịch)	so sánh 2 (PDMS)
PDMS có OH cuối mạch	-			70,6
Polyme có alkoxysilyl cuối mạch	74,6	69,6	79,6	-
Dung môi (naphta)	19,9	19,9	19,9	20
Dung môi (xylen)				
Chất đóng rắn (tetraetyloctosilicat)		5		3,7
Chất xúc tác	0,5	0,5	0,5	0,7
Dầu polysiloxan biến tính Poly(oxyetylen) *	5	5		5

* DC-57

Các tấm được nhận chìm ở Singapore, tại Changi Marina, là môi trường nước được biết là hà bám phát triển mạnh. Sau 1 tháng nhận chìm, việc đánh giá các tấm được thực hiện để định lượng mức độ trầm trọng của hà bám. Kết quả (% độ phủ hà bám) được thể hiện trên Bảng 7. Các bảng có lớp phủ bề mặt có PDMS với OH cuối mạch và dầu polysiloxan biến tính poly(oxyetylen) (so sánh 2) cho thấy độ phủ hà bám có thể so sánh với độ phủ trên tấm có lớp phủ bề mặt có polyme có thể đóng rắn với alkoxysilyl cuối mạch và dầu polysiloxan biến tính poly(oxyetylen).

Bảng 7 – Độ phủ hà hám (%) ở tấm kiểm nghiệm

tấm số	polyme có thể đóng rắn	chất xúc tác	chất đóng rắn	độ phủ hà bám (%)	
				dịch DC-57	không có dịch
1	STP-15	DBU*	không	12	81
2	STP-E15	kẽm**	có	15	80
3	STP-E30	kẽm**		<1	98
4	STP-E10/XP 2749 (50/50)	kẽm**		3	99
5	STP-E35	Kẽm**	có	7	98
6	STP-E35	DBU*		28	99
7	XP 2749	DBU*		19	100

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

** K-KAT® 670

*** dioctyl thiếc đilaurat

Ví dụ 4 – Độ bám dính vào lớp phủ lót/liên kết

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/liên kết thương phẩm được sử dụng

Intershield 300 (của AkzoNobel): sơn lót gốc epoxy

Intergard 263 (của AkzoNobel): sơn lót/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 theo sáng chế

Năm chế phẩm phủ minh họa chế phẩm phủ theo sáng chế (1 đến 3, 5 và 7) hai chế phẩm phủ theo sáng chế (4 và 6) đã được điều chế với thành phần được trình bày trên Bảng 8.

Bảng 8 – sơn phủ bề mặt thoát hà để kiểm nghiệm độ bám dính (tất cả các thành phần tính theo % kl)

	1	2	3	4	5	6	7
STP-E10	85	89,5			40,5		27
STP E15				37,5		25	
STP-E35			69,5				
Polyacrylat có nhóm alkoxy-silyl *				25	27	37,5	40,5
Chất tăng cường bám dính	1,5						
Chất đóng rắn (tetraethyloctosilicat)				1,5	1,5	1,5	1,5
Chất xúc tác kẽm**	2	0,5	0,5	1	1	1	1
Dung môi (xylen)	10	10	30				
Dung môi (1-metoxi-2-propanol)				30	30	30	30
Dầu polysiloxan biến tính poly(oxyetylen) **				5		5	
Chất tăng cường bám dính (polyolefin clo hóa)	1,5						

* Polyme giống như 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 liên 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 9 – Kết quả kiểm nghiệm độ bám dính

Sơn lót	Sơn phủ bề mặt thoát hà						
	1	2	3	4	5	6	7
chế phẩm phủ liên kết acrylic 1*	Rất tốt	Rất tốt	Rất tốt				
chế phẩm phủ liên kết acrylic 2*	Rất tốt	Rất tốt	Rất tốt	Rất tốt	Rất tốt	Rất tốt	Rất tốt
Intershield 300	Kém						
Intergard 263	Kém						
Intertuf 203			Kém				
Interprotect				Yếu	Yếu	Đạt	Đạt
Primocon				Yếu	Yếu	Đạt	Đạt

* được phủ dưới dạng 70 % kl polyme trong MAK

Ví dụ 5 – 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 10.

Bảng 10 – Thử nghiệm nhiễm bẩn

Hệ nhựa có thể đóng rắn gây nhiễm bẩn	Cảm quan 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. Chế phẩm phủ thoát hà thể lỏng không nước để chống sinh vật nước bám trên vật thể nhân tạo, chế phẩm bao gồm:

(A) hệ nhựa có thể đóng rắn bao gồm

i) polyme có thể đóng rắn không chứa nguyên tử flo và có mạch chính được chọn từ polyuretan, polyete, polyeste, polycacbonat hoặc hợp chất lai của hai hoặc nhiều hơn hai trong số đó, và có ít nhất một nhóm alkoxysilyl treo hoặc cuối mạch 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 với giá trị trong phạm vi từ 1 đến 20, và

ii) tùy chọn một chất đóng rắn và/hoặc chất xúc tác; và

(B) chất diệt sinh vật biển và/hoặc 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,

trong đó chế phẩm phủ cơ bản là không chứa polysiloxan có thể đóng rắn, và trong đó chế phẩm phủ cơ bản là không chứa polysiloxan không thể đóng rắn khác dầu polysiloxan biến tính ưa nước không thể đóng rắn.

2. Chế phẩm phủ thoát hà theo điểm 1, trong đó polyme có thể đóng rắn (i) có ít nhất một nhóm cuối mạch alkoxysilyl có công thức (I), tốt hơn là ít nhất hai nhóm cuối mạch này.

3. Chế phẩm phủ thoát hà theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ít nhất một nhóm alkoxysilyl treo hoặc cuối mạch này được gắn vào mạch chính của polyme có thể đóng rắn (i) qua liên kết uretan hoặc ure.

4. Chế phẩm phủ thoát hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó m bằng 1 hoặc 3, tốt hơn là 1.

5. Chế phẩm phủ thoát hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó R^2 là gốc metyl hoặc etyl.

6. Chế phẩm phủ thoát hà 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 các tetra-alkoxyoctosilicat và sản phẩm ngưng tụ một phần của chúng, alkoxysilan có nhóm chức hữu cơ, và tổ hợp của chúng, tốt hơn là chất đóng rắn là tetra-alkoxyoctosilicat hoặc sản phẩm ngưng tụ một phần của nó, alkoxysilan có nhóm chức hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm các amino alkoxysilan, glycidoxyl alkoxysilan, metacryloxy alkoxysilan, carbamato alkoxysilan, và alkoxysilan có nhóm chức isoxyanurat, hoặc tổ hợp của chúng.

7. Chế phẩm phủ thoát hà theo điểm 6, trong đó chất đóng rắn là alkoxysilan có nhóm chức hữu cơ với nhóm chức alkoxysilyl ở vị trí alpha so với nhóm chức hữu cơ, tốt hơn là chất đóng rắn là (N,N-diethylaminometyl)triethoxysilan, và chế phẩm phủ cơ bản là không chứa chất xúc tác đóng rắn.

8. Chế phẩm phủ thoát hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó chế phẩm phủ không chứa chất diệt sinh vật biển.

9. Chế phẩm phủ thoát hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó chế phẩm phủ bao gồm hợp chất không đóng rắn, không hóa hơi được chọn từ nhóm bao gồm các dầu polysiloxan biến tính ưa nước.

10. Chế phẩm phủ thoát hà theo điểm 9, trong đó dầu polysiloxan biến tính ưa nước không đóng rắn, không hóa hơi là polysiloxan biến tính poly(oxyalkylen).

11. Nền được phủ chế phẩm phủ thoát hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.

12. Nền theo điểm 11, trong đó nền được phủ với hệ phủ nhiều lớp bao gồm:

- tùy chọn lớp lót được phủ lên nền và kết tụ từ chế phẩm phủ lót;
- lớp sơn liên kết được phủ lên nền hoặc lớp sơn lót tùy chọn, kết tụ từ chế phẩm phủ liên kết bao gồm polyme kết dính có các nhóm chức alkoxysilyl có thể đóng rắn; và
- lớp phủ bề mặt được phủ lên lớp sơn liên kết, lớp phủ bề mặt này kết tụ từ chế phẩm phủ thoát hà thể lỏng theo điểm bất kỳ trong số các điểm

từ 1 đến 10.

13. Nền theo điểm 11 hoặc 12, trong đó chế phẩm phủ liên kết bao gồm polyacrylat có các nhóm chức alkoxysilyl có thể đóng rắn.

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

(a) phủ chế phẩm phủ thoát hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10 lên ít nhất một phần bề mặt của vật thể nhân tạo;

(b) để cho chế phẩm phủ thoát hà đóng rắn để tạo thành lớp phủ thoát hà đóng rắn; và

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

15. Quy trình theo điểm 14, có thêm công đoạn phủ lớp sơn liên kết kết tụ từ chế phẩm phủ liên kết như được xác định cụ thể trong điểm 12 hoặc 13 lên ít nhất một phần bề mặt của vật thể nhân tạo trước khi phủ chế phẩm phủ thoát hà.