



(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)



1-0043127

(51)^{2020.01} C09D 133/06; C09D 133/26

(13) B

(21) 1-2021-05502

(22) 05/03/2020

(86) PCT/EP2020/055819 05/03/2020

(87) WO2020/178378 10/09/2020

(30) 19161370.2 07/03/2019 EP

(45) 25/02/2025 443

(43) 27/12/2021 405

(73) ALLNEX Netherlands (NL)

Synthesebaan 1, 4612 RB Bergen op Zoom, The Netherlands

(72) MESTACH, Dirk Emiel Paula (BE); VERHAGEN, Nicole Emile Maria (NL); VAN GORKUM, Anne P.M. (NL); ADOLPHS, Robert L. (NL).

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

(54) CHẾ PHẨM POLYME VINYL CHỨA NƯỚC VÀ CHẾ PHẨM PHỦ CHỨA NƯỚC BAO GỒM CHẾ PHẨM NÀY

(21) 1-2021-05502

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme vinyl chứa nước có thể tạo liên kết ngang bao gồm từ 70 đến 97,5% khối lượng chất phân tán ổn định oligome có thể tạo liên kết ngang PD1 của polyme vinyl P1, PD1 bao gồm oligome có thể tạo liên kết ngang có thể hòa tan trong nước hoặc có thể phân tán trong nước OL và ít nhất một polyme khối lượng phân tử cao P1 được điều chế khi có mặt oligome có thể tạo liên kết ngang có thể hòa tan trong nước hoặc có thể phân tán trong nước OL; từ 2 đến 29,5% khối lượng của ít nhất một chất phân tán ổn định không oligome PD2 của polyme vinyl P2; và từ 0,5 đến 28% khối lượng của ít nhất một liên kết ngang X.

Sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm phủ chứa nước có chứa chế phẩm này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme vinyl chứa nước có thể tạo liên kết ngang, chế phẩm phủ bao gồm chế phẩm polyme vinyl chứa nước có thể tạo liên kết ngang này và sáng chế cũng đề cập đến sản phẩm được phủ bằng chế phẩm phủ này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Những thay đổi gần đây trong luật liên quan đến việc phát thải dung môi hữu cơ đã dẫn đến mối quan tâm ngày càng tăng đối với các hệ thống lớp phủ chứa nước dùng cho các ứng dụng công nghiệp và trang trí. Hệ thống lớp phủ chứa nước đã được sử dụng từ lâu trong các ứng dụng, các khía cạnh trang trí về lớp phủ là quan trọng hơn so với các đặc tính bảo vệ. Các chất phân tán polyme chứa nước được sử dụng làm chất kết dính trong các lớp phủ này thường được điều chế bằng các quá trình trùng hợp nhũ tương.

Do các luật ngày càng nghiêm ngặt liên quan đến hàm lượng cho phép của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trong các lớp phủ, những nỗ lực lớn đã được thực hiện để giảm thiểu việc sử dụng các đồng dung môi hữu cơ trong các lớp phủ chứa nước dựa trên chất kết dính acrylic. Tuy nhiên, trong các lớp phủ chứa nước sử dụng polyme vinyl làm chất kết dính chính, độ cứng cuối bị ảnh hưởng bởi sự giảm hàm lượng các đồng dung môi hữu cơ khi nhiệt độ tạo màng tối thiểu (MFFT) cần được hạ xuống. Đối với một số ứng dụng lớp phủ, độ cứng tối thiểu là cần thiết, ví dụ nếu khả năng chống bám dính hoặc độ bền bóng cao là quan trọng.

Độ cứng của lớp phủ cuối có thể được tăng bằng cách đưa cơ chế liên kết ngang vào chế phẩm phủ. Đưa cơ chế liên kết ngang vào bằng cách cung cấp oligome có nhóm liên kết ngang và các nhóm liên kết ngang tùy ý trên polyme đã phân tán là phương pháp nổi tiếng để cải thiện các đặc tính (ví dụ, tính chống nước và độ bền hóa học) của các chất phân tán polyme chứa nước khi chúng được sử dụng trong các ứng dụng lớp phủ. Ví dụ của các sản phẩm này có thể được tìm thấy trong Bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 5,859,112, US 5,962,571 và US 5,498,659.

Các chế phẩm phủ tạo liên kết ngang trong môi trường xung quanh đến nhiệt độ trung bình chứa nước thường được sử dụng hoặc là hệ thống một bao bì hoặc hệ thống hai bao bì. Trong hệ thống một bao bì, chất phân tán polyme được liên kết trước với liên kết ngang, và được bọc kín trong bao bì đơn để bảo quản. Trong hệ thống hai bao bì, chất kết dính và liên kết ngang được cung cấp cho người tiêu dùng theo các gói riêng biệt và được người tiêu dùng trộn ngay trước khi sử dụng cho chất nền. Sự đóng rắn của hệ

thống một bao bì xảy ra khi chế phẩm phủ được tiếp xúc với môi trường bên ngoài, ở nhiệt độ môi trường xung quanh hoặc bằng cách nung lớp phủ sau khi sử dụng ở nhiệt độ trung bình, ví dụ là 50 – 60°C. Trong hệ thống hai bao bì, sự đóng rắn xảy ra khi trộn và do phản ứng của chất kết dính và liên kết ngang.

Hệ thống hai bao bì có nhược điểm là bước trộn các thành phần phải được thực hiện bởi người tiêu dùng yêu cầu đo lường chính xác và thường là thiết bị trộn chuyên dụng. Hệ thống một bao bì không có nhược điểm này, nhưng có vấn đề hạn chế là hạn sử dụng vì các tác nhân phản ứng tạo liên kết ngang tiếp xúc với nhau trong bao bì đơn khi bảo quản. Để được sử dụng là một lớp phủ thành phần, chế phẩm phải có độ ổn định, có nghĩa là các thành phần phản ứng phải cùng tồn tại trong chế phẩm đơn mà có thể bảo quản ổn định. Thường thì hệ thống một bao bì sử dụng phản ứng giữa các nhóm carbonyl được gắn với polyme có các liên kết ngang phản ứng với carbonyl. Các nhóm carbonyl có thể được đưa vào polyme bằng các monome chức carbonyl. Các liên kết ngang phản ứng với carbonyl thường là các amin đa chức hoặc các dẫn xuất của amin như là dihydrazit hoặc hydrazit đa chức. Trong trường hợp hydrazit được sử dụng, các nhóm hydrazit phản ứng với các nhóm carbonyl bằng phản ứng ngưng tụ để tạo thành các liên kết hydrazone giữa các chuỗi polyme. Các chất phân tán polyme chứa nước bao gồm oligome có thể tạo liên kết ngang và polyme dựa trên các hệ thống tạo liên kết ngang này có sự kết hợp tốt giữa hiệu suất và các đặc tính ứng dụng để sử dụng trong chế phẩm phủ chứa nước.

Trong các chế phẩm phủ này, bước tạo liên kết ngang của polyme diễn ra trong khi sấy thông qua sự tạo thành của bazơ Schiff. Bước loại bỏ nước khỏi hệ thống, như là bằng quá trình bay hơi khi sấy khí, thúc đẩy phản ứng hướng tới sản phẩm liên kết ngang. Vì quá trình bay hơi nước thúc đẩy phản ứng, điều này làm cho có thể đóng rắn các chế phẩm này ở môi trường xung quanh hoặc nhiệt độ trung bình. Tuy nhiên, việc sử dụng các chế phẩm phủ này thường bị hạn chế vì nó không thông dụng khi các hệ thống một bao bì này thể hiện sự không ổn định độ nhớt khi bảo quản hoặc khi pha chế chúng thành sơn. Đặc tính độ nhớt của sơn đã pha chế cũng ảnh hưởng đến các đặc tính ứng dụng của lớp phủ, cũng được gọi là thời gian mở (OT). Cụ thể hơn là, lớp chế phẩm phủ mới được sử dụng cho chất nền được cho là mở khi nó vẫn ở trạng thái có thể thao tác trong quá trình đóng rắn mà không để lại các khuyết điểm có thể nhìn thấy đáng kể trong lớp phủ đã đóng rắn. Thời gian mở là khoảng thời gian giữa điểm sử dụng thứ nhất của lớp phủ tới điểm mà việc chỉnh sửa không còn được thực hiện tại màng sơn ẩm mà không để lại các khuyết điểm có thể nhìn thấy (như là dấu chài, dấu lặn, bụi phun (thường được biết đến là “phun sơn lòi”) hoặc các đường có thể nhìn thấy tại các điểm nối giữa các lớp phủ tiếp giáp).

Bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 9,365,731 B2 mô tả polyme nhũ tương chức carbonyl (mủ cao su) được ổn định bởi “oligome loại rắn” (SGO) được sử dụng làm polyme phụ trợ. Các SGO là các copolyme chức axit carboxylic tan trong kiềm được tạo thành bởi phản ứng trùng hợp nhiệt độ cao. Các nhóm carbonyl trong copolyme mủ cao su có thể phản ứng với liên kết ngang dihydrazit. Tuy nhiên, polyme phụ trợ vẫn là nhựa nhiệt dẻo trừ khi liên kết ngang carbodiimide được bổ sung khi điều chế mực. Vì carbodiimide sẽ phản ứng trong pha nước, độ nhớt của chế phẩm phủ sẽ không ổn định.

Bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 8,013,092 mô tả chế phẩm phủ chứa nước bao gồm ba loại polyme. Để sản xuất chúng, các chất hoạt tính bề mặt không thuộc oligome thường được sử dụng thay cho oligome chức carbonyl.

Bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 6,730,740 mô tả polyme vinyl được trùng hợp khi có mặt oligome vinyl, bên cạnh khả năng tạo liên kết ngang của chúng qua phản ứng carbonyl-dihydrazit. Polyme chức amin bậc ba tan trong nước thứ ba được bổ sung vào chế phẩm để cung cấp ion bổ sung tạo liên kết ngang thông qua tương tác giữa axit carboxylic trên chất phân tán polyme ổn định oligome và nhóm amin bậc ba trên polyme hòa tan trong nước.

Bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 4,210,565 mô tả bước bổ sung các hydrazon được tạo thành trước là các liên kết ngang, vào chế phẩm. Phương pháp này không hấp dẫn vì hydrazon phải được điều chế tách biệt, và các dung dịch của chúng (trong xeton hoặc hỗn hợp xeton/nước) phải tránh các hàm lượng rắn cao để ngăn sự kết tinh. Trong bằng sáng chế Anh số GB2503700, toàn bộ được bao gồm là tài liệu tham khảo, chế phẩm phủ được mô tả bao gồm oligome có thể tạo liên kết ngang và polyme mà liên kết ngang phản ứng với carbonyl là dihydrazon. Mặc dù việc sử dụng liên kết ngang hydrazon dẫn đến độ ổn định về độ nhớt được cải thiện, nhưng chế phẩm phủ sẽ làm thoát dung môi hữu cơ dễ bay hơi khi sấy vì khả năng chống đám bính của hydrazon, điều này là không mong muốn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, nhu cầu chung đối với các chế phẩm phủ chứa nước là ngoài việc cung cấp các lớp phủ độ cứng cao có độ bền hóa học tốt và MFFT thấp, còn cung cấp độ ổn định độ nhớt và các đặc tính ứng dụng tốt hơn tình trạng hiện tại được đề xuất trong lĩnh vực kỹ thuật.

Bất ngờ là hiện nay, chúng ta đã phát hiện ra rằng việc bổ sung chất phân tán polyme ổn định không chứa oligome vào chất phân tán ổn định chứa oligome tự tạo liên kết ngang để khắc phục các hạn chế đề cập trên và có hiệu quả rõ rệt về độ ổn định độ

nhớt và các đặc tính ứng dụng của chế phẩm thu được. Hơn nữa, đã nhận thấy các cải thiện trong hiệu suất của các chế phẩm phủ thu được như là khả năng duy trì độ bóng và khả năng chống thấm nước ban đầu.

Do đó, sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme vinyl chứa nước có thể tạo liên kết ngang bao gồm:

a) từ 70 đến 97,5% chất phân tán ổn định oligome có thể tạo liên kết ngang PD1 của polyme vinyl P1, PD1 bao gồm, trên khối lượng polymerán trong PD1(hoặc, trên khối lượng polyme của chất phân tán polyme vinyl PD1):

i) từ 20 đến 60% khối lượng trên chất rắn polyme trong PD1 của oligome có thể tạo liên kết ngang có thể phân tán trong nước OL thu được bằng cách trùng hợp nhũ tương hỗn hợp monome bao gồm:

- 1) ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen chức axit M1,
- 2) ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen M2 có chức năng tạo liên kết ngang khi hình thành màng, khác M1,
- 3) ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen M3 khác M1 và M2,
- 4) tùy ý, một hoặc nhiều monome chưa bão hòa về mặt etylen đa chức M4 để tạo liên kết ngang trước,

ii) từ 40 đến 80% khối lượng chất rắn polyme trong PD1 của ít nhất một polyme vinyl khối lượng phân tử cao P1 được điều chế bằng cách trùng hợp nhũ tương, có oligome vinyl có thể tạo liên kết ngang có thể phân tán trong nước hoặc có thể hòa tan trong nước OL, hỗn hợp monome bao gồm:

- 1) tùy chọn ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen chức axit M1',
- 2) tùy chọn một hoặc nhiều monome chưa bão hòa về mặt etylen M2' có chức năng tạo liên kết ngang khi hình thành màng, khác M1',
- 3) ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen M3' khác M1' và M2', và
- 4) tùy ý, một hoặc nhiều monome chưa bão hòa về mặt etylen đa chức M4' để tạo liên kết ngang trước, tốt hơn là có hàm lượng nhỏ hơn 5% khối lượng,

trong đó tổng của i) và ii) là 100% khối lượng,

b) từ 2 đến 29,5% khối lượng của ít nhất một chất phân tán ổn định không chứa oligome PD2 của polyme vinyl P2, PD2 thu được bằng cách trùng hợp hỗn hợp monome bao gồm:

- 1) ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen chức axit M1'',
 - 2) tùy chọn một hoặc nhiều monome chưa bão hòa về mặt etylen M2'' có chức năng tạo liên kết ngang khi hình thành màng, khác M1'',
 - 3) ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen M3'' khác M1'' và M2'', và
 - 4) tùy ý, một hoặc nhiều monome chưa bão hòa về mặt etylen đa chức M4'' để tạo liên kết ngang trước, tốt hơn là có hàm lượng nhỏ hơn 5% khối lượng,
 - 5) tùy ý, có chất hoạt động bề mặt không thể tạo liên kết ngang, không chứa oligome thông thường, tùy chọn chất hoạt động bề mặt có thể đồng trùng hợp,
- c) từ 0,5 đến 28% khối lượng của ít nhất một liên kết ngang X phản ứng với các nhóm chức của monome M2 của OL và tùy ý phản ứng với các nhóm chức của monome M2' của P1 và/hoặc M2'' của P2,

trên tổng khối lượng của a), b) và c), trong đó tổng khối lượng của a), b) và c) là 100% khối lượng (tức là, trong đó tổng của a), b) và c) là 100% khối lượng) của chế phẩm polyme vinyl chứa nước có thể tạo liên kết ngang.

“Monome chưa bão hòa về mặt etylen” hoặc “monome vinyl” có nghĩa là trong tài liệu này, monome có ít nhất một liên kết đôi cacbon-cacbon có thể trải qua phản ứng trùng hợp gốc tự do.

Tiền tố “(meth)acryl” khi được sử dụng để đặt tên các hợp chất của sáng chế bao gồm cả “acryl” và “metacryl” và là các hợp chất bao gồm ít nhất một nhóm $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{OO}-$ hoặc nhóm $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CO})\text{O}-$, cũng như các hỗn hợp của chúng và hỗn hợp của các hợp chất này.

“Oligome” có nghĩa là polyme khối lượng phân tử thấp thu được bằng phản ứng trùng hợp gốc tự do của monome chưa bão hòa về mặt etylen.

“Polyme vinyl” có nghĩa là polyme thu được bằng phản ứng trùng hợp gốc tự do của monome chưa bão hòa về mặt etylen.

Monome chưa bão hòa về mặt etylen chức axit M1, M1' và M1'' có thể, mỗi monome được độc lập chọn từ nhóm các monome nhóm chức axit carboxylic như là axit acrylic, axit metacrylic, axit maleic hoặc bán este của nó, axit fumaric hoặc bán este của nó, và axit itaconic hoặc bán este của nó. Các monome này có thể được sản xuất từ nguyên liệu hóa dầu. Theo một cách khác, chúng có thể có nguồn gốc từ các nguyên liệu

tái tạo. Axit acrylic có nguồn gốc sinh học có thể được sản xuất từ glyxerol hoặc axit hydroxypropionic, các dẫn xuất axit hydroxypropionic, hoặc hỗn hợp của chúng. Axit itaconic thu được bằng phản ứng lên men đường và axit metacrylic có nguồn gốc sinh học có thể có nguồn gốc từ axit itaconic.

Ví dụ, các monome không chứa nhóm carboxylic, chức axit khác có thể là monome sulfat hoặc monome sulfonic. Như các ví dụ không giới hạn có thể được đề cập: 2-acrylamido-2-metylpropansulfoicaxit hoặc muối kiềm, muối amoniac hoặc muối amin của chúng và muối natri của phối phẩm của ete alylglycidyl với natri bisulfit, 2-sulfoetyl metacrylat hoặc 1-(alyloxy)-2-hydroxypropan-1-sulfonic axit. Monome chức phosphat hoặc phosphonat cũng có thể được sử dụng. Các ví dụ không giới hạn của các monome này là: monoacryloxyetylphosphat, Sipomer[®] PAM-100 và Sipomer[®] PAM-200 (cả hai từ Solvay Novecare), 10-Metacryloyloxydetyl dihydro phosphat (Kuraray), dimetyl (2-metacryloyloxyetyl)phosphonat và dimetyl(2-metacryloyloxypropyl)phosphonat hoặc etyl 2-[4-(dihydroxyphosphoryl)-2-oxabutyl]acrylat.

Để tăng cường tính ổn định của các chất phân tán thu được trong quá trình trùng hợp, có hiệu quả để axit carboxylic có một phần trong muối tạo thành qua quá trình trung hoà với amoniac, bazơ vô cơ như là kiềm hydroxit, ví dụ, lithi hydroxit, kali hydroxit hoặc natri hydroxit, hoặc amin hữu cơ, như là N,N-dimetyl etanolamin, N,N-dietyl etanolamin, trietyl amin, và morpholin. M1, M1' và M1'' có thể giống hoặc khác nhau.

Monome chưa bão hoà về mặt etylen chức axit M1, M1' và M1'' tốt hơn là được chọn độc lập từ nhóm các monome chức axit carboxylic, tốt hơn nữa là được chọn từ axit acrylic và axit metacrylic, và hỗn hợp của chúng.

Các monome M2, M2' và M2'' có chức năng tạo liên kết ngang khi hình thành màng có thể là chức xeton, aldehyt hoặc axetoaxetyl. Các ví dụ của monome mang nhóm chức carbonyl bao gồm acrolein, methacrolein, crotonaldehyt, 4-vinylbenzaldehyt, vinyl alkylxeton có 4 đến 7 nguyên tử cacbon như là vinyl metyl xeton. Các ví dụ nữa bao gồm acrylamidopivalaldehyt, metacrylamidopivalaldehyt, 3-acrylamidometyl- anisaldehyt, diaxeton acrylat và diaxeton metacrylat, và amit chứa xeto như là diaxeton acrylamit. Các monome chứa nhóm chức axetoaxetoxy cũng có thể được sử dụng. Các ví dụ của các monome này là axetoaxetoxyetyl metacrylat, axetoaxetoxyetyl acrylat, axetoaxetoxyetyl metacrylat, axetoaxetoxypropyl acrylat, alyl axetoaxetat, axetoaxetamidoetyl (meth)acrylat và axetoaxetoxybutyl acrylat. Trong phương án ưu tiên, monome M2, M2' và M2'' tương ứng, mỗi monome được chọn độc lập từ axetoaxetoxyetyl metacrylat và diaxeton acrylamit, hoặc hỗn hợp của chúng. Trong một phương án ưu tiên, monome M2 là axetoaxetoxyetyl metacrylat hoặc diaxeton acrylamit.

Các nhóm chức ưu tiên của monome M2, M2' và M2'' tương ứng tốt hơn là các nhóm carbonyl hoặc axetoaxetat.

M2, M2' và M2'' có thể giống hoặc khác nhau.

Monome M3, M3' và M3'', mỗi monome độc lập thường là monome chưa bão hòa về mặt etylen có thể bao gồm nhưng không bị giới hạn đối với các monome vinyl chưa bão hòa về mặt olefin như là styren, alpha-metyl styren (hoặc các dẫn xuất styren khác như là t-butylstyren, vinyl toluen, o-, m-, và p-metylstyren, o-, m-, và p-etylstyren), acrylonitril, metacrylonitril, vinyl halogenua như là vinyl clorua, vinyliden halogenua như là vinyliden clorua, este vinyl như là vinyl axetat, vinyl propionat, vinyl laurat; este vinyl của axit versatic như là VeoVa™ 9 và VeoVa™ 10 (VeoVa™ là nhãn hiệu của Hexion), hợp chất vinyl dị vòng; este alkyl của mono-axit dicarboxylic chưa bão hòa về mặt olefin như là di-n-butyl maleat và di-n-butyl fumarat; este của axit itaconic như là dimetyl hoặc dibutyl itaconat và cụ thể là, este của axit acrylic và axit metacrylic có công thức $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{-COOR}_2$ trong đó R1 là H hoặc metyl và R2 được thể tùy ý từ C1 đến C20, tốt hơn là C1 đến C8, alkyl, xycloalkyl, aryl hoặc (alkyl)aryl được biết đến là các monome acrylic, ví dụ là metyl (meth)acrylat, etyl (meth)acrylat, butyl (meth)acrylat (tất cả các đồng phân), 2-etylhexyl (meth)acrylat, isopropyl (meth)acrylat, propyl (meth)acrylat (tất cả các đồng phân), và hydroxyalkyl (meth)acrylat như là hydroxyetyl (meth)acrylat, 2-hydroxypropyl (meth)acrylat, 4-hydroxybutyl (meth)acrylat và các chất tương tự đã biến tính của chúng như Tone™ M-100 (Tone™ là nhãn hiệu của DowDuPont). Este (meth)acrylic biến tính polyetylen glycol hoặc mono-alkoxyetylen glycol cũng có thể được sử dụng, như là etyl triglycol metacrylat, metoxypolyetylen glycol 350 metacrylat, metoxypolyetylen glycol 750 metacrylat, metoxypolyetylen glycol 1000 metacrylat, metoxypolyetylen glycol 2000 metacrylat, metoxypolyetylen glycol 5000 metacrylat (tất cả được cung cấp bởi Evonik dưới tên thương mại VISIOMER® và bởi BASF dưới tên thương mại là Bisomer®). Các hợp chất thế N của acrylamit và methacrylamit như là N-tert.butyl acrylamit, N-tert.hexyl acrylamit, N-tert.octyl acrylamit, N-(1,5-dimetyl-1-etyl)hexyl acrylamit, N-(1,1-dimetyl-2-phenyl)etyl acrylamit, N-xyclohexyl acrylamit, N-(1-metylbutyl)acrylamit, N-etyl acrylamit, N-etylhexyl acrylamit, N-butyl metacrylamit, và N-xyclohexyl metacrylamit cũng có thể được sử dụng. Monome M3, M3' và M3'' cũng có thể bao gồm các monome thúc đẩy kết dính. Các monome này thường chứa nhóm amino, ureit hoặc N-dị vòng. Các ví dụ của các monome này là dimetyl aminoetyl (meth)acrylat, dietyl aminoetyl (meth)acrylat, 3-dimetyl-amino-2,2-dimetylpropyl-1-(meth)-acrylat, N-dimetylaminometyl (meth)acrylamit, N-(4-morpholinometyl) (meth)acrylamit, 1-vinyl imidazon, và N-vinyl pyrrolidon. Monome đề cập khác có thể được tạo thành từ các hợp chất có vòng pyrrolidin, piperidin, morpholin, piperazin, imidazon, một vòng(urê etylen) pyrrolidin-(2)- hoặc một

vòng (urê etylen)imidazolidin-2-one. Trong trường hợp này, ưu tiên là các monome chức ureit như là N-(2-metacryloxyetyl)etylen urê, 1-(2-(3-alyloxy-2-hydroxypropylamino)etyl)-imidazolidin-2-, và 2-ethyleneureit-etyl metacrylat.

Các monome M3, M3' và M3'' có thể được sản xuất từ nguyên liệu hoá dầu. Ngoài ra, chúng có thể có nguồn gốc từ nguyên liệu tái tạo như là axit acrylic và metacrylic có nguồn gốc sinh học. Các ankanol được sử dụng trong (trans)este hoá cũng có thể có nguồn gốc sinh học. Các ví dụ không giới hạn của các monome này là Visiomer® Terra C13-MA, Visiomer® Terra C17.4-MA, n-octyl acrylat và isobornyl (meth) acrylat. Cũng như các dien như là 1,3-butadien, hoặc isopren, hoặc hỗn hợp của chúng. Cũng như, các este vinyl, như là vinyl axetat, vinyl ankanoat hoặc các dẫn xuất của chúng, hoặc hỗn hợp của chúng có thể được sử dụng trong chế phẩm monome.

Các monome M3, M3' và M3'' tốt hơn nữa là, mỗi monome được chọn độc lập từ các monome vinyl; cụ thể là styren; este của axit acrylic và axit metacrylic có công thức $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{C}(\text{O})\text{OR}_2$ trong đó R1 là H hoặc metyl và R2 được thể tùy ý từ C1 đến C20, tốt hơn là C1 đến C8, alkyl, xycloalkyl, aryl hoặc (alkyl)aryl; và hỗn hợp của chúng.

M3, M3' và M3'' có thể giống hoặc khác nhau.

Các monome M4, M4' và M4'', mỗi monome thường được chọn độc lập từ các monome đa chức có hai hoặc nhiều nhóm chưa no về mặt etylen trên phân tử, và có thể có trong các chế phẩm monome của OL, P1 và P2. Các ví dụ của các monome này là 1,3-butadien, isopren, divinyl benzen, triallyl xyanurat, vinyl hoặc allyl acrylat hoặc metacrylat, diondiacrylat và diodimetacrylat, và metylen bisacrylamithoặc metylen bismethacrylamit. Việc sử dụng các monome đa chức trong quá trình trùng hợp như tương sẽ dẫn đến khối lượng phân tử của polyme tăng và một phần tạo liên kết ngang trong quá trình trùng hợp. Hàm lượng của monome M4 trong oligome OL tốt hơn là nhỏ hơn 1% khối lượng, tốt hơn nữa là monome M4 không có trong oligome OL. Hàm lượng của monome M4' có trong polyme vinyl P1 tốt hơn là từ 0,1 đến 5% khối lượng. Hàm lượng của monome M4'' có trong polyme vinyl P2 tốt hơn là nhỏ hơn 5% khối lượng.

Các monome M1, M1', M1'', M2, M2', M2'', M3, M3', M3'', M4, M4' và M4'' có thể có nguồn gốc từ hóa dầu hoặc cũng có thể có nguồn gốc hoàn toàn hoặc một phần từ sinh khối. Trong trường hợp các monome có nguồn gốc từ sinh khối được sử dụng, hàm lượng cacbon gốc sinh học của polyme có thể được xác định bằng phân tích phóng xạ cacbon theo Tiêu chuẩn châu Âu EN 16785-1.

Oligome có thể tạo liên kết ngang OL tốt hơn là oligome chức axit được tạo thành từ các monome M1, M2 và M3.

Oligome có thể tạo liên kết ngang OL tốt hơn là có khối lượng phân tử trung bình số M_n nằm trong khoảng từ 500 g/mol đến 50.000 g/mol, tốt hơn nữa là từ 2.500 g/mol đến 25.000 g/mol và tốt nhất là từ 5.000 g/mol đến 15.000 g/mol. Khối lượng phân tử trung bình số và khối lượng phân tử trung bình khối (M_n và M_w) của oligome OL có thể được xác định bằng cách sử dụng sắc ký thẩm gel (GPC) theo ISO 13885-1:2008, ASTM D 3536 và ASTM D 3593.

Oligome có thể tạo liên kết ngang OL tốt hơn là có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) nằm trong phạm vi từ 10 đến 150°C, tốt hơn là 20 đến 125°C và tốt nhất là 25 đến 115°C. T_g của oligome OL, polyme vinyl P1 (hoặc P1A, P1B, v.v..) và P2 trong tài liệu này là viết tắt của nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh đo được và được biết đến là nhiệt độ mà tại đó polyme thay đổi từ thủy tinh, trạng thái giòn sang trạng thái cao su. Giá trị T_g có thể được tính toán bằng cách sử dụng phương trình Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1, 123 (1956)), đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật, và được thể hiện bởi công thức:

$$1/T_g = W1/T_g(1) + W2/T_g(2) + W3/T_g(3) + \dots$$

Trong đó $W1$, $W2$, $W3...$, là các phần khối lượng của các comonome (1), (2), và (3), ..., và $T_g(1)$, $T_g(2)$, $T_g(3)$ là các nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của các homopolyme tương ứng. Các giá trị chuyển hóa thủy tinh của các homopolyme được đưa ra trong Sổ tay polyme, ấn bản thứ 4 (biên tập: J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, John Wiley & Sons, 1999) được sử dụng để thực hiện tính toán. T_g được tính theo °K có thể được chuyển sang °C.

Oligome có thể tạo liên kết ngang OL tốt hơn là có nguồn gốc từ hệ monome bao gồm 1 – 45% khối lượng monome $M1$, 0,5 đến 20% khối lượng monome tạo liên kết ngang $M2$, và 98,5 – 50% khối lượng monome không tạo liên kết ngang, không có nhóm chức axit $M3$ khác $M1$ và $M2$, và axit đã đề cập có chức năng làm cho oligome tự hòa tan trong nước hoặc bằng cách trung hòa.

Oligome OL tốt hơn là có chỉ số axit thấp nhất là 45 mg KOH/g, tốt hơn nữa thấp nhất là 50 mg KOH/g và tốt nhất thấp nhất là 55 mg KOH/g.

Các phương pháp ảnh hưởng đến khối lượng phân tử trong quá trình trùng hợp như tương để đạt được khối lượng phân tử trung bình số mong muốn được biết đến đối với những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật. Khối lượng phân tử kiểm soát oligome OL có thể được cung cấp bằng cách sử dụng tác nhân truyền chuỗi như là hydrocacbon mercaptan và hydrocacbon halogen hóa. Mercaptan phù hợp bao gồm n-dodexyl mercaptan, n-octylmercaptan, t-dodexyl mercaptan, mercapto etanol, iso-

octylthioglycolurat, C2 đến C8 mercapto carboxylic axit và este của chúng như là 3-mercaptopropionic axit và 2-mercaptopropionic axit.

Oligome có thể tạo liên kết ngang OL có thể được điều chế bằng bất kỳ kỹ thuật đã biết và có thể bao gồm tổng hợp trực tiếp oligome trong quá trình chứa nước, tức là có nước (ví dụ bằng quá trình trùng hợp nhũ tương, trùng hợp huyền phù, trùng hợp vi huyền phù hoặc trùng hợp nhũ tương nhỏ), hoặc bằng quá trình trùng hợp dung dịch mà dung môi có thể là nước hoặc bất kỳ dung môi hữu cơ nào có thể trộn lẫn với nước hoặc được loại bỏ bằng cách chưng cất sau khi oligome được truyền sang nước. Khi oligome là macro-monomer vinyl, có thể được điều chế bằng một số quá trình bao gồm nhưng không bị giới hạn với việc sử dụng tác nhân phân đoạn bổ sung đảo ngược (RAFT), bằng cách sử dụng tác nhân chuyển hóa chuỗi xúc tác như là chuyển hóa chuỗi coban. Cũng như, dime hoặc oligome anpha-metyl styren của dime anpha-metyl styren có thể được sử dụng như được giải thích trong công bố Hoa Kỳ số US 2007/0043156 A1 và bằng sáng chế Hoa Kỳ số US6,872,789. Tuy nhiên, phương pháp nữa để tổng hợp polyme có khối lượng phân tử đã xác định là sử dụng diaryleten như là diphenyleten, hoặc quá trình nhiệt độ cao.

Tốt hơn là oligome OL được điều chế bằng cách trùng hợp dung dịch, trùng hợp nhũ tương hoặc trùng hợp huyền phù. Tốt hơn là oligome được điều chế bằng quá trình chứa nước. Tốt hơn là, pha liên tục của quy trình chứa nước bao gồm > 50% khối lượng, tốt hơn nữa là > 80% khối lượng và tốt nhất là > 95% khối lượng nước.

Tốt nhất là oligome OL được điều chế bằng quá trình trùng hợp nhũ tương gốc tự do chứa nước. Quá trình này được mô tả trong “Hóa học và công nghệ trùng hợp nhũ tương”, biên tập A.M. van Herk, (2005), Blackwell Publishing Ltd.

Quá trình trùng hợp gốc tự do có thể được thực hiện là quá trình trùng hợp hàng loạt hoặc bán liên tục.

Quá trình trùng hợp gốc tự do thường sẽ yêu cầu sử dụng chất khơi mào tạo gốc tự do để bắt đầu quá trình trùng hợp. Chất khơi mào tạo gốc tự do phù hợp bao gồm peroxit vô cơ như là K, Na hoặc amoni persulfat, hydro peroxit, hoặc percacbonat; peroxit hữu cơ, như là axyl peroxit, ví dụ bao gồm benzoyl peroxit, alkyl hydroperoxit như là t-butyl hydroperoxit và cumen hydroperoxit; dialkyl peroxit như là di-t-butyl peroxit; este peroxy như là t-butyl perbenzoat và các chất tương tự; hỗn hợp cũng có thể được sử dụng. Các hợp chất peroxy trong một số trường hợp được sử dụng một cách thuận lợi kết hợp với các chất khử (hệ thống oxy hóa khử) như là Na hoặc K pyrosulfit or bisulfit, và axit iso-ascorbic. Các hợp chất kim loại như là Fe. EDTA (EDTA là etylen diamit tetra axetat) cũng có thể được sử dụng là một phần của hệ thống chất khơi mào oxy hóa khử.

Chất khơi mào chức azo cũng có thể được sử dụng như là azobis(isobutyronitril), 2,2'-azo-bis(2-metyl butannitril) (ANBN); và 4,4'-azobis(4-xyanovaleic axit). Có thể sử dụng hệ thống chất khơi mào mà các phần giữa pha nước và pha hữu cơ, ví dụ kết hợp của t-butyl hydroperoxit, axitiso-ascobic và Fe. EDTA. Hàm lượng của chất khơi mào hoặc hệ thống chất khơi mào để sử dụng thường, ví dụ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 6% khối lượng trên tổng các monome vinyl được sử dụng. Các chất khơi mào ưu tiên để điều chế oligome có thể tạo liên kết ngang OL bao gồm amoni persulfat, natri persulfat, kali persulfat, azobis(isobutyronitril) và/hoặc 4,4'-azobis(4-xyanovaleic axit). Các chất khơi mào ưu tiên nhất để điều chế oligome có thể tạo liên kết ngang OL bao gồm hệ thống oxy hóa khử và persulfat như được mô tả trên. Hàm lượng nữa của chất khơi mào có thể được bổ sung tùy ý ở cuối quá trình trùng hợp để hỗ trợ việc loại bỏ bất kỳ monome vinyl dư nào.

Nếu oligome có thể tạo liên kết ngang OL được tạo thành bởi quá trình trùng hợp nhũ tương, các chất hoạt động bề mặt có thể được sử dụng để làm ổn định polyme vinyl trong nước (thậm chí là nó có thể tự phân tán). Các chất hoạt động bề mặt phù hợp là các chất hoạt động bề mặt ion hoặc không ion. Các ví dụ của các chất nhũ hóa anion là kali laurat, kali stearat, kali oleat, natri dexylsulfat, natri dodecyl sulfat và natri rosinat. Các ví dụ của chất nhũ hóa không ion là: alkyl mạch thẳng và mạch nhánh và ete và thioetealkylaryl polyetylen glycol và alkyl mạch thẳng và mạch nhánh và ete và thioete alkylaryl polypropylen glycol, alkylphenoxypoly(etylenoxy)etanol như là phối phẩm của 1 mol của nonylphenol với 5-50 mol etylen oxit, hoặc muối kiềm hoặc muối amoni của sulfat hoặc phosphat của phối phẩm này.

Cũng như vậy, các chất hoạt động bề mặt chứa nhóm chưa bão hòa về mặt olefin có thể tham gia vào quá trình trùng hợp gốc tự do có thể được sử dụng. Các chất hoạt động bề mặt có thể trùng hợp phù hợp bao gồm hemi-este của maleic anhydrit có công thức $M^+.OOC-CH=CHCOOR$ trong đó R là C6 đến C22 alkyl và M^+ là Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , hoặc amin proton hóa hoặc amin bậc bốn. Ete polyoxyetylenalkylphenyl có liên kết chưa bão hòa về mặt etylen được bán dưới tên nhãn hiệu Noigen[®] RN (được cung cấp bởi Montello, Inc.) như là NOIGEN[®] RN-10, NOIGEN[®] RN-20, NOIGEN[®] RN-30, NOIGEN[®] RN-40, và NOIGEN[®] RN-5065 hoặc sulfat của chúng được bán dưới tên nhãn hiệu Hitenol[®] BC (được cung cấp bởi Montello, Inc.) như là HITENOL[®] BC-10, HITENOL[®] BC-1025, HITENOL[®] BC-20, HITENOL[®] BC-2020, HITENOL[®] BC-30. MAXEMUL[™] 6106 (có sẵn từ Croda Industrial Specialties), có cả este phosphat và etoxy ưa nước, chuỗi alkyl C18 định danh có nhóm phản ứng acrylat. Các chất hoạt động bề mặt phản ứng tiêu biểu khác có chức năng este phosphat phù hợp với các phản ứng này bao gồm, nhưng không bị giới hạn với, MAXEMUL[™] 6112, MAXEMUL[™] 5011, MAXEMUL[™] 5010 (tất cả đều có sẵn từ Croda Industrial Specialties). Các chất hoạt

động bề mặt phản ứng khác phù hợp để sử dụng với các phương án của sáng chế bao gồm natri alyloxyhydroxypropylsulfonat (có sẵn từ Solvay như SIPOMER™ COPS-1), nhóm ADEKA REASOAP® SR/ER như là ADEKA REASOAP® ER-10, ER-20, ER-30 và ER-40, AKEDA REASOAP® SR-10, SR-20, SR-30 (tất cả có sẵn từ ADEKA Corporation) và các dẫn xuất alylsulfosuxinat như là TREM™ LT-40 (natri dodexyl alylsulfosuxinat có sẵn từ Henkel).

Hàm lượng của chất hoạt động bề mặt được sử dụng trong tổng hợp oligome OL tốt hơn là 0 đến 15% khối lượng, tốt hơn nữa là 0 đến 8% khối lượng, vẫn có thể tốt hơn nữa là 0 đến 5% khối lượng, đặc biệt là 0,1 đến 3% khối lượng và đặc biệt nhất là 0,2 đến 2% khối lượng.

Tốt hơn là, polyme vinyl P1 được điều chế trong quy trình chứa nước có oligome có thể tạo liên kết ngang OL. Trước quá trình trùng hợp các monome tạo thành polyme vinyl P1, oligome có thể tạo liên kết ngang OL có thể được hòa tan một phần hoặc hoàn toàn. Tốt nhất là, polyme vinyl P1 được điều chế bằng quá trình trùng hợp nhũ tương chứa nước.

Quá trình điều chế polyme vinyl P1 có thể được thực hiện theo một số chế độ bao gồm nhưng không bị giới hạn đối với trùng hợp tất cả các oligome OL và các monome M3' và, tùy chọn M1' và/hoặc M2' và/hoặc M4', trong một lần, nạp trước oligome OL vào bình phản ứng và tiếp theo cấp monome hoặc các monome hoặc hỗn hợp các monome (có thể giống hoặc khác nhau), trong một hoặc nhiều pha và/hoặc sử dụng công nghệ cấp gradien (hoặc ngược lại), cấp cả oligome OL và các monome và bình phản ứng (tùy chọn nạp trước một số oligome), điều chế polyme bằng cách cấp các monome cho oligome OL đồng thời được cấp vào bình phản ứng (tùy ý nạp trước một số oligome) hoặc liên tục cấp hỗn hợp oligome OL và các monome vào trong bình phản ứng.

Polyme vinyl P1 tốt hơn là có nguồn gốc từ hệ monome bao gồm 0 đến 5% khối lượng các monome M1', 0 đến 10% khối lượng các monome có thể tạo liên kết ngang M2', 80 đến 100% khối lượng các monome không tạo liên kết ngang không có nhóm chức axit M3' khác M1' và M2', và 0 đến 5%, tốt hơn nữa là 0,1 đến 5% khối lượng monome M4'.

Tốt hơn là quá trình trùng hợp gốc tự do để thu polyme vinyl P1 được tác động bằng cách gia nhiệt các thành phần phản ứng đến nhiệt độ trong khoảng từ 30°C đến 100°C và tốt hơn nữa là trong khoảng từ 50°C đến 90°C.

Polyme vinyl P1 tốt hơn là có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh trung bình (T_g) nằm giữa -70°C và 50°C , tốt hơn nữa là từ -25°C đến 40°C . T_g của polyme vinyl P1 tốt hơn ít nhất là 25°C , tốt hơn nữa ít nhất là 40°C dưới T_g của oligome OL.

Khối lượng phân tử trung bình số của polyme vinyl P1 tốt hơn là cao hơn 60.000 g/mol, tốt hơn là cao hơn 100.000 g/mol (được xác định theo ASTM D3536 và ASTM D3593).

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, chất phân tán ổn định oligome có thể tạo liên kết ngang PD1 của polyme vinyl P1 bao gồm nhiều hơn một polyme vinyl khối lượng phân tử cao P1 như được mô tả ở trên liên quan tới polyme vinyl P1, sau đây được gọi là P1A, P1B,

Trong phương án này, chất phân tán ổn định oligome có thể tạo liên kết ngang PD1 của polyme vinyl P1 tốt hơn là bao gồm polyme vinyl khối lượng phân tử cao P1A và polyme vinyl khối lượng phân tử cao P1B khác P1A, tốt hơn là có chế phẩm monome khác nhau. Trong phương án này, được ưu tiên nhất là polyme vinyl P1A có T_g đã tính khác với T_g đã tính của polyme vinyl P1B, cụ thể hơn là chênh lệch về T_g đã tính ít nhất 40°C , tốt hơn nữa ít nhất là 50°C (T_g được tính sử dụng phương trình Fox, xem ở trên).

Polyme vinyl P1A tốt hơn là có nguồn gốc từ hệ monome bao gồm 0 đến 5% khối lượng monome M1', 0 đến 10% khối lượng monome tạo liên kết ngang M2', 80 đến 100% khối lượng monome không tạo liên kết ngang, không có nhóm chức axit M3', khác M1' và M2', và 0 đến 5, tốt hơn nữa là 0,1 đến 5% khối lượng monome M4'.

Polyme vinyl P1B tốt hơn là có nguồn gốc từ hệ monome bao gồm ít hơn 5, tốt hơn là ít hơn 1, tốt nhất là 0% khối lượng monome M1', ít hơn 5, tốt hơn là ít hơn 1, tốt nhất là 0% khối lượng monome M2', 90 đến 100, tốt hơn là 95 đến 100, tốt nhất là 98 đến 100% khối lượng monome không tạo liên kết ngang, không có nhóm chức axit M3' khác M1' và M2', và 0% khối lượng monome M4'. Đặc biệt ưu tiên là polyme vinyl P1B có nguồn gốc duy nhất từ monome M3', đặc biệt nữa là homopolyme của monome M3'.

Chất phân tán ổn định oligome tạo liên kết ngang PD1 của polyme vinyl P1 bao gồm oligome OL dưới dạng chất phân tán polyme chứa nước PD1.

Chất phân tán PD1 bao gồm 20 đến 60% khối lượng oligome OL trên chất rắn polyme, tốt hơn là từ 25 đến 55% khối lượng OL trên chất rắn polyme và tốt nhất là từ 25 đến 52,5% khối lượng OL trên chất rắn polyme.

Hàm lượng rắn của chất phân tán polyme chứa nước PD1 tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 60% khối lượng và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 30 đến 50% khối lượng.

Polyme vinyl P2 và chất phân tán PD2 của polyme vinyl P2 thu được bằng quá trình trùng hợp nhũ tương bao gồm monome M1'' và M3'' và tùy chọn monome M2'' và/hoặc M4'' sử dụng bất kỳ công nghệ nào đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật. Polyme vinyl P2 không phải polyme vinyl ổn định oligome có thể tạo liên kết ngang như là P1, nhưng được ổn định bằng các chất hoạt động bề mặt có thể đồng trùng hợp tùy ý, không thể tạo liên kết ngang, không chứa oligome thông thường được giải thích ở trên. Polyme vinyl P2 tốt hơn nữa là thu được dưới dạng chất phân tán polyme chứa nước PD2 bao gồm các hạt rời rạc của polyme vinyl P2 không tan trong pha chứa nước, cụ thể hơn là, polyme vinyl P2 (đáng kể) không tan trong nước.

Polyme vinyl P2 tốt hơn là có chỉ số axit dưới 50 mg KOH/g, tốt hơn nữa là có chỉ số axit dưới 40 mg KOH/g.

Các hạt trong chất phân tán polyme PD2 có thể có hình thái học khác nhau như là đồng nhất, lõi-vỏ, gradient, như được mô tả trong bằng sáng chế châu Âu EP 0 927 198 B1 và EP 1125 949 B1 cả hai được bao gồm làm tham khảo trong tài liệu này. Chúng có thể có một hoặc nhiều nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh, hoặc một quá trình chuyển đổi rất rộng như là trường hợp trong quá trình gradient. Chúng có thể hoặc là nhựa nhiệt dẻo hoặc (tự) tạo liên kết ngang.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, polyme vinyl P2 chứa nhiều hơn 2,5% khối lượng monom M2'', có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (đã tính) T_g giữa -35°C và 75°C (T_g được tính sử dụng phương trình Fox, xem ở trên), kích thước hạt tối đa là 100 nm (giá trị trung bình Z theo ISO13321), khối lượng phân tử trung bình số ít nhất là 100.000 g/mol (theo ASTM D3536 và ASTM D3593) và MFFT dưới 10°C (theo ASTM D2354-10).

Theo một phương án ưu tiên nữa của sáng chế, polyme vinyl P2 có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (đã tính) ít nhất là 80°C (T_g được tính sử dụng phương trình Fox, xem ở trên), kích thước hạt lớn nhất là 100 nm (giá trị trung bình Z theo ISO13321), khối lượng phân tử trung bình số ít nhất là 100.000 g/mol (theo ASTM D3536 và ASTM D3593) và không hình thành màng ở nhiệt độ môi trường xung quanh.

Theo một phương án ưu tiên nữa, polyme vinyl P2 có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (đã tính) T_g giữa 0 và 100°C (T_g được tính sử dụng phương trình Fox, xem ở trên), khối lượng phân tử trung bình số là 4.000 đến 50.000 g/mol, tốt hơn nữa là 5.000 đến 50.000

g/mol (theo ASTM D3536 và ASTM D3593), chứa giữa 6 đến 10% khối lượng monome M2'', và có kích thước hạt giữa 100 và 200 nm (giá trị trung bình Z theo ISO13321).

Chất phân tán tùy ý PD2 có thể là chất phân tán polyme lai cũng chứa polyme không chứa vinyl như là alkit, polyeste hoặc polyuretan. Đánh giá về các hình thái học của hạt có khả năng được đưa ra bởi A. Overbeek trong J. Coat. Technol. Res., 7 (1) 1–21, 2010.

Hàm lượng rắn của chất phân tán chứa nước PD2 tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 60% khối lượng và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 30 đến 50% khối lượng.

Liên kết ngang X phản ứng với các nhóm chức của monome M2 trong OL và tùy chọn M2' và M2'' trong, tương ứng, polyme vinyl P1 và polyme vinyl P2, tốt hơn là di- hoặc polyamin hoặc di- hoặc polyhydrazit, hoặc hỗn hợp của chúng. Các ví dụ của diamine là amin béo hoặc amin xycloaliphatic có 2 đến 10 nhóm amino bậc 1 và/hoặc bậc 2 và 2 đến 100 nguyên tử cacbon. Amin chức poly phù hợp bao gồm như không bị giới hạn với diamine hexametylen; diamine 2-metyl pentametylen; 1,3-diamino pentan; diamine dodexan; 1,2-diamino xyclohexan; 1,4-diamino xyclohexan; diamine para-phenylen; 3-metyl piperdin; diamine isophoron; triamin bis-hexametylen; triamin dietylen; và kết hợp của chúng. Các amin chức poly khác, phù hợp, bao gồm các amin chứa phối phẩm của etylen và propylen oxit, như là "JEFFAMINE®" chuỗi D, Ed và T của công ty Huntsman Chemical.

Ví dụ của axit hydrazit bao gồm, nhưng không bị giới hạn đối với cacbonohydrazit, axit oxalic dihydrazit, axit malonic dihydrazit, axit succinic dihydrazit, axit glutaric dihydrazit, axit adipic dihydrazit, axit sebacic dihydrazit, axit maleic dihydrazit, axit fumaric dihydrazit, axit itaconic dihydrazit, axit phthalic dihydrazit, hoặc axit terephthalic dihydrazit. Theo một cách khác, tác nhân tạo liên kết ngang có thể là dihydrazit béo, như là etylen-1,2-dihydrazin, propylen-1,3-dihydrazin, và butylen-1,4-dihydrazin, hoặc polyamin như là isophoron diamine hoặc 4,7-dioxadexan-1,10-diamine. Ưu tiên nhất là axit dihydrazit béo.

Chế phẩm phủ chứa nước có thể tạo liên kết ngang tốt hơn là được điều chế bằng cách trộn lẫn chất phân tán polyme chứa nước PD1 bao gồm polyme vinyl ổn định oligome P1 với chất phân tán chứa nước PD2 bao gồm các hạt polyme vinyl P2

Liên kết ngang X có thể được bổ sung vào PD1 và tùy chọn PD2 trước khi trộn lẫn hoặc sau khi trộn lẫn PD1 với PD2.

Hàm lượng liên kết ngang X tốt hơn là sao cho tỉ lệ tương đương của các nhóm chức được cung cấp bởi monome M2 trong oligome OL, và tùy chọn, bởi monome M2'

và/hoặc monome M2'' của polyme vinyl P1 và polyme vinyl P2 tương ứng, so với các nhóm chức tạo liên kết ngang là từ 0,5 đến 10, tốt hơn nữa là từ 0,75 đến 5 và tốt nhất là từ 0,95 đến 2,5.

Chế phẩm chứa nước theo sáng chế cho phép để thu được lớp phủ có đặc tính trang trí, bảo vệ và cơ học rất tốt, cụ thể là cho phép thu được lớp phủ cung cấp độ cứng cao, cũng như độ bền hóa học tốt, cụ thể là tính chống nước ban đầu và khả năng duy trì độ bóng. Chế phẩm chứa nước theo sáng chế có MFFT thấp và có độ ổn định độ nhớt và các đặc tính ứng dụng tốt hơn các chế phẩm được đề xuất trong lĩnh vực kỹ thuật.

Chế phẩm polyme vinyl chứa nước có thể tạo liên kết ngang thường có nhiệt độ tạo màng tối thiểu (MFFT) khoảng khoảng từ 0°C đến 50°C, tốt hơn là từ 5°C đến 50°C, tốt hơn nữa là từ 5°C đến 25°C và tốt nhất là từ 5°C đến 15°C.

Hàm lượng rắn của chế phẩm chứa nước của sáng chế tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 60% khối lượng và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 30 đến 50% khối lượng.

Nếu chế phẩm chứa nước mong muốn theo sáng chế có thể được sử dụng kết hợp với các chế phẩm polyme chứa nước khác mà không theo sáng chế. Các ví dụ của các chế phẩm polyme chứa nước này bao gồm alkylt khử được bằng nước, nhũ tương alkylt, polyeste khử được bằng nước hoặc nhũ tương polyeste, các chất phân tán polyuretan hoặc các chất phân tán epoxy. Hơn nữa, chế phẩm theo sáng chế đặc biệt phù hợp để sử dụng trong các lớp phủ hoặc các chế phẩm phủ. Các chế phẩm phủ này có thể có màu hoặc không màu.

Chế phẩm chứa nước theo sáng chế có thể được sử dụng cho các chất nền khác nhau bao gồm gỗ, bìa cứng, kim loại, đá, bê tông, kính, vải, da, giấy, chất dẻo, bột và các vật liệu tương tự, bằng bất kỳ phương pháp thông thường nào bao gồm quét, lăn, lớp phủ chảy, phun, in nổi bằng khuôn mềm, in lõm, in phun mực, bất kỳ các phương pháp ứng dụng lĩnh vực đồ họa nào và các phương pháp tương tự.

Theo đó, trong một phương án nữa của sáng chế đề xuất lớp phủ, màng polyme, mực in và/hoặc sơn mài in đề có thể thu được từ chế phẩm chứa nước của sáng chế. Cũng có thể nhận thấy rằng chế phẩm chứa nước của sáng chế phù hợp để sử dụng làm chất kết dính, theo đó đề xuất chất kết dính có thể thu được từ chế phẩm chứa nước của sáng chế. Các loại chất kết dính bao gồm chất kết dính nhạy áp, chất kết dính tiếp xúc và chất kết dính ép.

Theo đó, trong một phương án nữa của sáng chế đề xuất chế phẩm phủ hoặc sơn bao gồm ít nhất một chế phẩm chứa nước theo sáng chế như được mô tả ở trên và ít nhất một hoặc nhiều thành phần thông thường được chọn từ chất màu, thuốc nhuộm, chất nhũ

hóa, chất hoạt động bề mặt, chất làm dẻo, chất làm đặc, chất ổn định nhiệt, chất làm phẳng, chất chống đóng cặn, chất độn, chất ức chế lắng cặn, chất hấp thụ tia cực tím, chất chống oxy hóa, muối làm khô, đồng dung môi hữu cơ, chất tạo ẩm và các chất tương tự, và hỗn hợp của chúng. Các thành phần này có thể được đưa vào ở bất kỳ giai đoạn nào của quá trình sản xuất chế phẩm chứa nước hoặc sau đó.

Tác nhân tạo liên kết ngang bổ sung từ bên ngoài tùy ý có thể được bổ sung vào chế phẩm chứa nước của sáng chế nhằm mục đích tạo liên kết ngang hoặc sau khi sấy. Tác nhân tạo liên kết ngang từ bên ngoài bao gồm polyisoxyanat, nhựa amin như là nhựa melamin- và urê formaldehyt, polyaziridin, carbodimit, nhựa epoxy và các dung dịch của muối kim loại chuyển hóa như là kẽm hoặc zinicori amoni carbonat.

Do đó, chế phẩm chứa nước theo sáng chế đặc biệt phù hợp với ứng dụng trang trí và bảo hộ, cụ thể là để phủ các chất nền gỗ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây minh họa sáng chế mà không giới hạn nó.

Phương pháp kiểm tra

Khối lượng phân tử và sự phân phối khối lượng phân tử được xác định bằng cách sử dụng sắc ký loại trừ kích thước theo ASTM D 3536 và ASTM D 3593.

Thiết bị loại trừ kích thước được sử dụng trong hệ thống Alliance bao gồm bơm, hệ thống lấy mẫu tự động và hệ thống khử Heli (Degasys DG-1210 từ Uniflows), được trang bị một cột PLgel 5 μ m MIXED-C 600x7,5 mm và cột bảo vệ PLgel 5 μ m (50 x 7,5 mm – phòng thí nghiệm polyme). Lò cột (dụng cụ phân tích tách) 5 được cài đặt ở 30°C. Tetrahydrofuran (THF –Extra Dry, Biosolve 206347) + 2% axit axetic (Baker 6052) được sử dụng làm dung môi rửa giải ở tốc độ dòng là 0,8 ml/phút. Cacbon disulfit (Backer) được sử dụng làm chất chỉ dấu. Hệ số khúc xạ Waters 410 được sử dụng làm đầu dò. Thể tích tiêm là 100 μ l ở nồng độ là 1,5 mg/ml. Các tiêu chuẩn polystyren (phòng thí nghiệm polyme, Easical PS-1, 2010-0501 (khoảng khối lượng phân tử 580 g/mol – 8.500.000 g/mol) và Easical PS-2, 2010-0601 (khoảng khối lượng phân tử 580 g/mol – 400.000 g/mol) được sử dụng để hiệu chuẩn sử dụng đa thức bậc ba. Phần mềm được sử dụng để phân tích dữ liệu là Empower (Waters).

Nhiệt độ tạo màng tối thiểu (MFFT) được xác định theo ASTM D2354 - 10(2018) bằng cách sử dụng a Rhopoint MFFT-Bar 60 có khoảng nhiệt độ từ 0°C đến 60°C. Các màng được sử dụng có độ dày màng ướt là 25 micrômét. MFT là nhiệt độ thấp nhất mà ở đó màng không có vết nứt.

Kích thước hạt được xác định bằng cách tán xạ ánh sáng động sử dụng Malvern Zetasizer mẫu Nano –S90. Chỉ số trung bình Z (hoặc giá trị trung bình Z, hoặc đường kính trung bình Z) được báo là kích thước hạt. Đường kính trung bình Z là đường kính thủy động lực học trung bình và được tính theo tiêu chuẩn quốc tế về tán xạ ánh sáng động ISO13321.

Xác định pH được thực hiện theo ISO 976.

Độ nhớt Brôkfield được đo bằng máy đo độ nhớt Brôkfield RVT ở nhiệt độ là $23 \pm 1^\circ\text{C}$, theo ISO 2555-1974.

Bước xác định độ nhớt trượt cao được thực hiện theo DIN 53019 phần 1.

Bước xác định hàm lượng rắn được thực hiện theo ISO 3251: 2008 (E).

Bước xác định chỉ số trong suốt của chất phân tán polyme; độ trong của chất phân tán polyme được xác định bằng cách đo độ trong suốt của chất phân tán sử dụng máy quang phổ LICO 200 (HACH LANGE). Máy quang phổ LICO 200 đo hệ số truyền qua của các mẫu nằm trong khoảng 380 – 720 nm bằng ứng dụng của ánh sáng tiêu chuẩn C (được xác định trong tiêu chuẩn DIN 5033). Hệ số truyền qua (T) là tỉ lệ I/I_0 của cường độ ánh sáng ló ra khỏi mẫu trên cường độ của bức xạ tới (I_0). Hệ số truyền qua có thể được thể hiện là giá trị trong suốt $dL = T \cdot 100$ trong đó $dL = 100$ là trong và $dL = 0$ là đục. Máy quang phổ sử dụng cuvet mẫu tròn 11 mm.

Thời gian mở được đo như sau: lớp ướt 125 μm được áp dụng với máy sơn lót thanh trên biểu đồ kiểm tra khổ A3. Màng được chải qua ba lần (trên cùng phần) bên trái của biểu đồ. Lần chải thứ hai được thực hiện sau 5 phút, lần thứ ba sau 10 phút và tiếp theo sau mỗi 2 phút. Thời gian mở của lớp thứ hai được đo như sau: biểu đồ kiểm tra A3 được sấy ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ sau ứng dụng của lớp thứ nhất. Lớp màng ướt 125 μm thứ hai được áp dụng với máy sơn lót thanh và màng được chải 3 lần (trên cùng phần) ở bên trái của biểu đồ. Lần chải thứ hai được thực hiện ở 5 phút, lần thứ ba sau 10 phút và sau mỗi 2 phút. Thời gian mở là thời gian mà tại đó các vết cọ không san bằng nữa. Thời gian mở của cả lớp thứ nhất và thứ hai được báo trong vài phút.

Ví dụ điều chế 1. Chất phân tán acrylic ổn định oligome.

1.a. Tổng hợp oligome

Bình phản ứng 7 lít được nạp với 3089 g nước đã khử khoáng và 35,44 g ADEKA REASOAP® SR 1025 (Adeka Corporation). Thành phần phản ứng được gia nhiệt đến 80°C trong khi tạo thành môi trường khí nitơ trong bình phản ứng. Môi trường khí nitơ

được duy trì trong suốt toàn bộ quá trình trùng hợp. Tiền nhũ tương được điều chế bằng cách hòa tan 99,21 g ADEKA REASOAP® SR 1020 trong 779,8 g nước đã khử khoáng. Thêm vào hỗn hợp này dưới điều kiện khuấy trộn 1297 g metyl metacrylat, 231 g diaxeton acrylamit, 164,5 g axit metacrylic, 294,7 g n-butyl metacrylat, 22,1 g n-octyl mercaptan và 11,34 g 2-mercaptoetanol.

5% tiền nhũ tương này được bổ sung vào bình phản ứng. Khi nhiệt độ đạt tới 80°C, 1,754g amino persulfat, được hòa tan trong 85,03 g nước đã khử khoáng, được bổ sung vào bình phản ứng. Nhiệt độ được tăng đến 85°C và phần còn lại của tiền nhũ tương được định lượng sau khoảng thời gian 60 phút. Cốc có mỏ chứa tiền nhũ tương được rửa sạch bằng 177,2 g nước đã khử khoáng. Cốc có mỏ dùng cho dung dịch khơi mào được rửa sạch bằng 42,51 g nước. Hỗn hợp nước cái được giữ ở 85°C trong 30 phút sau đó 124,8 g ammoniac (độ mạnh 25%) đã hòa tan trong 255,3 g nước được bổ sung trong khoảng thời gian 30 phút. pH của dung dịch là 8,2. Hỗn hợp nước cái được giữ ở 85°C trong 120 phút nữa. Sau khoảng thời gian giữ nhiệt độ này, thành phần phản ứng được làm mát xuống nhiệt độ phòng. Sản phẩm được lọc qua túi lọc và được bảo quản trong bể chứa polyetylen. Bước phân tích cho thấy rằng oligome có thể tạo liên kết ngang có khối lượng phân tử trung bình số là 7.026 g/mol và khối lượng phân tử trung bình khối là 16.493 g/mol.

1.b. Tổng hợp polyme ổn định oligome

Bình phản ứng 7 lít được nạp 4549 g dung dịch oligome từ ví dụ 1.a. và được gia nhiệt đến 45°C dưới điều kiện khuấy trộn dưới môi trường khí nitơ. Hỗn hợp monome được điều chế bao gồm 391,3 g metyl metacrylat, 933,3 g n-butyl acrylat, 20,71 g divinyl benzen và 43,58 g styren. 50% hỗn hợp này được bổ sung vào bình phản ứng. Sau khi trộn trong 30 phút, 0,59 g tertiary-butyl hydroperoxit (dung dịch chứa nước 70%) được bổ sung, tiếp theo là 50% dung dịch chứa 0,0382 g sắt(II)sulfat heptahydrat, 0,0478 g dinatri etylendiamin tetraaxetatdehydrat trong 58,16 g nước đã khử khoáng. Dung dịch chứa 2,533 g Bruggolite® FF6M (sản phẩm của Brüggemann Chemical) trong 290,5 g nước đã khử khoáng được điều chế và 43,95 g dung dịch này được bổ sung vào bình phản ứng. Hỗn hợp nước cái tỏa nhiệt đến 54,9°C và được giữ ở 55°C trong 45 phút. Sau thời gian duy trì nhiệt độ này, bình phản ứng được làm mát xuống 50°C và phần còn lại của monome được bổ sung. Hỗn hợp nước cái được giữ ở 50°C trong 30 phút. Cốc có mỏ chứa hỗn hợp monome được rửa sạch bằng 316,4 g nước đã khử khoáng và nước này được bổ sung vào bình phản ứng. 2,46 g tertiary-butyl hydroperoxit (dung dịch chứa nước 70%) và phần còn lại của dung dịch sắt (II) sulfat heptahydrat/dinatri etylendiamin được bổ sung vào bình phản ứng tiếp theo bằng 43,95 g dung dịch Bruggolite® FF6M.

Hỗn hợp nước cái tỏa nhiệt để làm tăng nhiệt độ đến 60°C. Sau 15 phút, phần còn lại của dung dịch Bruggolite® FF6M được định lượng vào trong bình phản ứng sau khoảng thời gian 30 phút. Qua phễu bổ sung, 64,63 g axit adipic dihydrazit được bổ sung. Phễu được rửa sạch bằng 316,4 g nước đã khử khoáng. Hỗn hợp nước cái được làm mát xuống đến nhiệt độ môi trường xung quanh. Bổ sung vào bình phản ứng 21,31 g Proxel® AQ (một chất diệt khuẩn gốc 1,2-Benzisothiazolin-3 từ Lonza Chemical), tiếp theo là rửa sạch bằng 21,78 g nước đã khử khoáng. Hỗn hợp nước cái được lọc qua túi lọc và được bảo quản trong bể chứa phù hợp. Chất phân tán có hàm lượng rắn là 39,8%, pH là 8,1, độ nhớt Brôkfield là 527 mPa.s và kích thước hạt là 49 nm. MFFT là 17°C.

Ví dụ điều chế 2. Chất phân tán acrylic ổn định oligome.

2.a. Tổng hợp oligome

Dung dịch oligome được tổng hợp bằng cách sử dụng quy trình giống như từ ví dụ 1.a nhưng với chế phẩm monome bao gồm:

Bảng 1

Monome	% khối lượng
Diaxeton acrylamit	11,5%
Metyl metacrylat	37,8%
Metacrylic axit	8,0%
n-Octyl mercaptan	1,1%
2-Mercapto etanol	0,5%
n-Butyl metacrylat	41,1%

Oligome có thể tạo liên kết ngang có Mn: 6.578 g/mol và Mw: 14.358 g/mol.

2.b. Tổng hợp polyme ổn định oligome.

Chất phân tán polyme được tổng hợp theo quy trình của ví dụ 1.b sử dụng oligome của ví dụ 2.a và có chế phẩm monome bao gồm:

Bảng 2

Monome	% khối lượng
Alyl metacrylat	0,5%
Dimetylaminoetyl metacrylat	1,0%
Metyl metacrylat	31,1%
n-Butyl acrylat	67,4%

Tỉ lệ khối lượng giữa phần oligome và phần polyme trong chất phân tán là xấp xỉ 1/1.

Chất phân tán polyme ổn định oligome đã phân tán có hàm lượng rắn là 40,0%, pH là 8,7, kích thước hạt là 96 nm và độ nhớt là 128 mPa.s.

Ví dụ điều chế 3. Tổng hợp chất phân tán polyme MFFT cao nhựa nhiệt dẻo

Bình phản ứng 3 lít được nạp 1.310 g nước đã khử khoáng, 6,01 g natri bicacbonat và 30,48 g natri lauryl sulfat. Thành phần phản ứng được gia nhiệt đến 70°C trong khi tạo thành môi trường khí nitơ trong bình phản ứng. Môi trường khí nitơ được suy trì xuyên suốt toàn bộ quá trình trùng hợp.

Hỗn hợp monome được điều chế bằng cách trộn 1.164 g metyl metacrylat với 60,5 g axit acrylic. Khi nhiệt độ đạt 50°C, 5% hỗn hợp monome được bổ sung tiếp theo bằng 1,33 g natri persulfat được hòa tan trong 12 g nước đã khử khoáng khi nhiệt độ là 70°C. Rửa sạch phễu bổ sung bằng 12 g nước đã khử khoáng. Sau khi kết thúc phản ứng tỏa nhiệt, bình phản ứng được gia nhiệt đến 85°C. Phần còn lại của hỗn hợp monome được định lượng vào trong bình phản ứng sau khoảng thời gian là 2 giờ. Đồng thời dung dịch chứa 2,65 g natri persulfat được định lượng trong khoảng thời gian là 2 giờ và 15 phút. Sau khi kết thúc việc bổ sung, cốc có mỏ chứa hỗn hợp monome được rửa sạch bằng 288 g nước đã khử khoáng. Cốc có mỏ chứa dung dịch khơi mào được rửa sạch bằng 20 g nước. Nước rửa được bổ sung vào trong bình phản ứng và hỗn hợp nước cái được giữ ở 85°C trong 30 phút bổ sung. Thành phần của bình phản ứng được làm mát xuống nhiệt độ môi trường xung quanh và 6 g Proxel® AQ được bổ sung. Sản phẩm được lọc qua túi lọc 60 micrômét. Chất phân tán thu được có hàm lượng rắn là 39,8%, pH là 5,1, độ nhớt Brôkfield là 2,3 cPa.s và kích thước hạt là 67 nm. Khi đúc trong đĩa PE, chất phân tán không hình thành màng.

Ví dụ điều chế 4. Tổng hợp chất phân tán có khả năng tự tạo liên kết ngang Tg thấp theo bằng sáng chế châu Âu số EP 1 125 949. Ví dụ này theo ví dụ 2 từ EP 1 125 949 B1.

4.a. Điều chế chất hoạt động bề mặt phản ứng.

Chất hoạt động bề mặt phản ứng được sử dụng trong ví dụ sau được điều chế như sau. 392 g maleic anhydrit (chất lượng kỹ thuật) được trộn với 767,2 g n-đodêcanol (được cung cấp bởi Aldrich). Hỗn hợp được gia nhiệt dưới tầng khí nitơ đến 80°C. Sau khoảng 30 phút, hỗn hợp trở nên trong. Hỗn hợp phản ứng của phản ứng tỏa nhiệt nhẹ được đổ ra đĩa và được làm mát xuống đến nhiệt độ môi trường xung quanh. Sau khi làm mát nguyên liệu kết tinh thu được có thể dễ dàng nghiền thành bột mịn. Chất hoạt động bề mặt phản ứng được sử dụng mà không cần quá trình tinh lọc nữa.

4.b. Chất phân tán polymecó chất hoạt động bề mặt phản ứng.

Bình phản ứng thủy tinh hai lớp hai lít được lắp đặt có cánh khuấy hai lưỡi, bình ngưng và cửa vào để bổ sung tiền nhũ tương monome, chất khơi mào, và các chất phụ trợ khác, được nạp 417 g nước đã khử khoáng, 22,5 g chất hoạt động bề mặt phản ứng của ví dụ 4.a, 1,7 g natri hydro cacbonat, và 0,1 g dung dịch ammoniac chứa nước 25%. Hỗn hợp này được gia nhiệt đến 70°C dưới điều kiện khuấy trộn.

Trong thời gian đo, hai hỗn hợp được điều chế trong hai thùng chứa tách biệt A và B bằng cách trộn các thành phần được đưa ra trong bảng 3.

Bảng 3

	Hỗn hợp 1 Thùng chứa A	Hỗn hợp 2 Thùng chứa B
Nước đã khử khoáng	134	122
Chất hoạt động bề mặt phản ứng của ví dụ 4.a	8	7
Natri hydro cacbonat	2	2
Ammoniac (dung dịch chứa nước 25%)	0,85	0,35
Diaxeton acrylamit	21	
Butyl metacrylat		151
Butyl acrylat	285	
Metyl metacrylat	28	168
Dimetyl aminoetyl metacrylat		13
Metacrylic axit	11	
Triallylxyanurat	0,5	0,5

1,24 g hỗn hợp 1 được lấy từ thùng chứa A và được bổ sung vào bình phản ứng. Sau khi trộn trong 10 phút, dung dịch chứa 0,75 g natri persulfat trong 7 g nước đã khử khoáng được bổ sung vào bình phản ứng. Sau khi phản ứng tỏa nhiệt đã lắng xuống, việc bổ sung monome được bắt đầu sử dụng quy trình sau. Đồng thời các thành phần của thùng chứa B được định lượng vào trong thùng chứa A và các thành phần của thùng chứa A được bơm vào trong bình phản ứng. Tỷ lệ bổ sung được kiểm soát để làm trống cả hai thùng chứa sau 90 phút. Thùng chứa A được lắp đặt có cánh khuấy để đảm bảo rằng các thành phần được trộn đều.

Đồng thời, để bổ sung monome, dung dịch chứa 1 g natri persulfat trong 114 g nước được định lượng vào trong bình phản ứng. Khi bổ sung monome, nhiệt độ được cho phép tăng đến 85°C. Sau khi việc bổ sung được hoàn thành, các thành phần phản ứng được giữ ở 85°C trong 30 phút bổ sung. Hỗn hợp nước cái được làm mát xuống 65°C và dung dịch chứa 0,9 g tert-butyl hydroperoxit (dung dịch chứa nước 70%) trong 3 g nước đã khử khoáng được cấp vào bình phản ứng. Dung dịch chứa 0,4 g natri fomaldehyt sulfoxylat trong 5g nước đã khử khoáng được định lượng vào trong bình phản ứng sau khoảng thời gian 15 phút. Sau khi việc bổ sung được hoàn thành, hỗn hợp nước cái được giữ ở 65°C trong 30 phút nữa. Dưới điều kiện khuấy trộn, 13 g axit adipic dihydrazit được hòa tan vào trong các thành phần của bình phản ứng. Để đảm bảo dung dịch thích hợp, bước khuấy trộn và gia nhiệt được tiếp tục trong 30 phút nữa. Hỗn hợp nước cái được làm mát xuống đến 30°C và cuối cùng 2 g chất diệt khuẩn có sẵn trên thị trường (Acticide™ AS, cung cấp bởi Thor Chemie) được bổ sung vào bình phản ứng và các thành phần được lọc qua túi lọc Perlon 80 µm để loại bỏ bất kỳ khối đông tụ nào.

Các đặc tính của chất phân tán polyme này: hàm lượng rắn 42,2%, pH 8,0, độ nhớt 43 cPa.s, MFFT < 5°C và kích thước hạt là 81 nm.

Ví dụ 5. Hỗn hợp pha trộn của chất phân tán ổn định oligome và chất phân tán ổn định không oligome.

Hỗn hợp pha trộn được tạo thành bằng cách nạp trước 4.513 g chất phân tán polyme ổn định oligome của ví dụ điều chế 1 trong bình trộn và từ từ bổ sung 238 g chất phân tán polyme theo ví dụ điều chế 3.

Hỗn hợp pha trộn có các đặc tính sau: hàm lượng rắn 40,2%, pH 8,0, độ nhớt Brôkfield 141 mPa.s, kích thước hạt 59 nm và MFFT 18°C. Độ ổn định độ nhớt là hàm số của thời gian và nhiệt độ của hỗn hợp pha trộn được so sánh với hàm số của thời gian và nhiệt độ của chất phân tán ổn định oligome của ví dụ điều chế 1 (ví dụ so sánh).

Bảng 4

	Ví dụ so sánh	Ví dụ 5
	Chất phân tán polyme ổn định oligome của ví dụ điều chế 1	
Độ nhớt Brôkfield (mPa.s)		
Bộ nhớt ban đầu	527	141
Sau hai tuần ở nhiệt độ phòng	520	145
Sau 2 tuần ở 40 °C	172	108
Sau 2 tuần ở 6 °C	679	158

Từ bảng 4 bên trên, rõ ràng là độ ổn định độ nhớt của chất phân tán polyme từ ví dụ 5 là tốt hơn nhiều so với độ ổn định độ nhớt của chất phân tán polyme theo ví dụ 1.

Lớp phủ trong được tạo thành bằng các chất phân tán polyme từ ví dụ điều chế 1 và ví dụ 5 sử dụng các thành phần sau:

Bảng 5

Thành phần	Khối lượng	Chức năng
Chất kết dính từ ví dụ 1 hoặc 5	100	Chất kết dính
Nước	20	Dung môi
Butyl diglycol	6	Đồng dung môi
Byk® 024	1	Chất khử bọt từ BYK-Chemie GmbH
Borchi® gel L75N/nước (1:1)	3,0	Chất làm đặc từ Borchers GmbH

Sau đây, bảng 6 đưa ra kết quả để đánh giá lớp phủ:

Bảng 6

Đặc tính	Lớp phủ gốc chất kết dính từ ví dụ 1(so sánh)	Lớp phủ gốc chất kết dính từ ví dụ 5
Độ nhớt (6 rpm, mPa.s)	1200	900
Độ cứngKönig (sau khi sấy trong 16 h ở 50 °C)	111 s	119 s
Độ bóng 20° - 60° (GU)	68-84	72-86
Độ chống bám dínhban đầu (độ dày màng ướt 150 µm)	8	8
Độ chống nước ban đầu (độ dày màng ướt 150 µm) sau:	Trực tiếp/sau thu hồi	Trực tiếp/sau thu hồi
1 h	4/5	4-5/5
2 h	4/5	4-5/5
3 h	3/5	4/5
4 h	3/5	4/5
5 h	3/5	4/5
6 h	3/5	4/5
Độ bền hóa học 6h (sau khi thu hồi)		
Nước	5	5
Rượu (chứa nước48%)	2	2
Cà phê	4	4
Ajax	2	3

Xếp hạng: Độ bền: 0 = kém, 5 = tốt; Chống bám dính: 0 = kém, 10 = tốt.

Ví dụ 6. Hỗn hợp pha trộn của chất phân tán ổn định oligome và chất phân tán ổn định không oligome.

Hỗn hợp pha trộn được tạo thành bằng cách nạp trước 4.500 g chất phân tán polyme của ví dụ điều chế 2 trong bình trộn và bổ sung từ từ 238 g chất phân tán polyme từ ví dụ điều chế 4. Sau khi phối trộn, hỗn hợp thu được được sử dụng cho chất phân tán polyme từ ví dụ điều chế 4 đã được rửa sạch bằng 60 g nước đã khử khoáng. Nước rửa này được bổ sung vào hỗn hợp pha trộn.

Hỗn hợp pha trộn có các đặc tính sau: hàm lượng rắn 40,5, pH 8,4, độ nhớt Brôkfield 100 mPa.s, kích thước hạt 112 nm và MFFT 5°C. Độ ổn định độ nhớt là hàm số của thời gian và nhiệt độ của hỗn hợp pha trộn được so sánh với hàm số của thời gian và nhiệt độ của ví dụ điều chế 2 (ví dụ so sánh).

Bảng 7

Ví dụ	Nhiệt độ	Ban đầu (ở 23 °C)	1 tuần	2 tuần
2 (so sánh)	23 °C	128	125	127
	6 °C		143	150
	40 °C		72	66
6	23 °C	100	99	93
	6 °C		96	102
	40 °C		75	64

* tất cả các độ nhớt được đo theo mPa.s – Trục chính 62 tốc độ 50

Lớp phủ có màu được điều chế bằng các chất kết dính từ ví dụ điều chế 2 và ví dụ 6. Bột màu được điều chế bằng cách thành phần sau:

Bảng 8

Thành phần	Khối lượng	Chức năng
Nước	55	Dung môi
Tego [®] Disperse 757W	12	Tác nhân phân tán từ Evonik Resource Efficiency GmbH
Byk [®] 024	5	Chất khử bọt từ BYK-Chemie GmbH
Kronos 2190	232	Titan đioxit từ KRONOS INTERNATIONAL, Inc.

Các thành phần dùng cho bột màu được phân tán trên máy khuấy tốc độ cao cho đến khi độ mịn thu được < 10 µm. Nhiệt độ được giữ dưới 40°C. Lớp phủ có màu được tạo thành sử dụng các thành phần được liệt kê trong bảng 9 sau đây:

Bảng 9

Thành phần	So sánh (chất kết dính của ví dụ 2)	Ví dụ 6	Chức năng
Chất kết dính	100	100	Chất kết dính
Bột màu	45,5	45,5	
Nước	28	28	Dung môi
Dowanol [®] DPnB	3,0	3,0	Đồng dung môi từ Dow Chemicals
Byk [®] 022	1,0	1,0	Chất khử bọt từ BYK-Chemie GmbH
DSX [®] 2000		5,0	Chất làm đặc từ BASF
Aquaflow [™] NHS-300	14,4		Chất làm đặc từ Ashland Specialty Chemical

Độ nhớt được đo cho hai loại sơn:

Bảng 10

	Ví dụ 2 (so sánh)	Ví dụ 6
Độ nhớt ban đầu (mPa.s) được đo ở 23 °C		
6 rpm	1300	1100
60 rpm	1200	950
Tỉ lệ độ nhớt (6 rpm/60 rpm)	1,08	1,16
Độ trượt cao 10,000 s ⁻¹ (Poise)	2,6	2,4
Độ nhớt sau khi lão hóa trong 1 tuần ở 40 °C (mPa.s được đo ở 23 °C)		
6 rpm	1300	800
60 rpm	970	680
Tỉ lệ độ nhớt (6 rpm/60 rpm)	1,34	1,17

Từ bảng 10 ở trên, rõ ràng là sơn gốc chất kết dính từ ví dụ 6 vẫn giữ được tính chất lưu biến của nó (được biểu thị bằng tỉ lệ độ nhớt) tốt hơn sơn gốc chất kết dính từ ví dụ điều chế 2.

Khả năng duy trì độ bóng cũng được tuân thủ theo EN 927-6, sử dụng thiết bị UVCON được lắp đặt với đèn UV-A 340 có phát xạ cực đại tại 340 nm (xem EN ISO 11507:2005, loại đèn 2). Kết quả thu được như sau:

Bảng 11

EN 927-6	Độ bóng 60°	
Số giờ chiếu sáng	Ví dụ 2 (so sánh)	Ví dụ 6
0	68	68
168	68	68
336	68	68
672	66	66
839	56	65
1118	54	62

Từ bảng 11 rõ ràng nhận thấy sơn được tạo thành bằng chất kết dính từ ví dụ 6 có khả năng duy trì độ bóng tốt hơn ở góc 60° so với sơn được điều chế bằng chất kết dính từ ví dụ 2.

Ví dụ 7. Chất phân tán acrylic ổn định oligome và hỗn hợp pha trộn chứa chất phân tán ổn định không polyme.

Chất phân tán polyme được tổng hợp theo quy trình của ví dụ 1.b sử dụng oligome với chế phẩm monome được đưa ra trong bảng 12 sau.

Bảng 12

Monome	% khối lượng
Diaxeton acrylamit	8,87%
Metyl metacrylat	65,51%
Axitmetacrylic	9,77%
n-Octyl mercaptan	1,36%
2-Mercapto etanol	0,70%
n-Butyl metacrylat	13,79%

Oligome có khối lượng phân tử như sau: $M_n = 5.668$ g/mol và $M_w = 11.737$ g/mol.

Với sự có mặt của oligome được hòa tan bằng cách bổ sung amoniac chứa nước 25% đến pH 7,8, hỗn hợp monome lõi (lõi 1) được trùng hợp, tiếp theo là hỗn hợp monome (lõi 2):

Bảng 13

Lõi 1: hỗn hợp monome như sau:

Monome	% khối lượng
Divinylbenzen	2,95%
Styren	6,14%
Metyl metacrylat	56,39%
n-Butyl acrylat	34,52%

Lõi 2: 100% n-Butyl acrylat

Tổng khối lượng của các monome cấu thành lõi 1 là 814,00 g.

Lõi 2 là homo-polyme của n-butyl acrylat ở khối lượng tổng là 812,00 g.

Oligome cấu thành 49% (1.544,80 g) khối lượng khô polyme cuối. Tổng chất rắn của lõi 1 + lõi 2 là 51% tổng khối lượng khô (3.170,80 g).

Cho vào bình phản ứng, 60 g axit adipic dihydrazit và 24,8 g Proxel[®] AQ được bổ sung dưới điều kiện khuấy trộn. Sau đó, 431,00 g chất phân tán từ ví dụ điều chế 3 được bổ sung, sau đó được rửa sạch bằng 60 g nước đã khử khoáng.

Chất phân tán cuối được lọc qua sàng 60 μ m và được bảo quản trong thùng chứa polyetylen.

Chất phân tán chứa nước thu được có hàm lượng rắn là 39,2%, pH là 7,8, kích thước hạt là 62 nm, độ trong suốt là 52,7 và độ nhớt là 123 mPa.s. Nhiệt độ tạo màng tối thiểu là 28°C.

Ví dụ 8 (so sánh).

Thí nghiệm 7 được lặp lại nhưng không bổ sung chất phân tán polyme từ ví dụ điều chế 3. Chất phân tán này có hàm lượng rắn là 40,10%, pH là 7,80, độ trong suốt là 66,4%, độ nhớt Brôkfield là 190 mPa.s, kích thước hạt là 55 nm và MFFT là 14°C.

So sánh độ ổn định độ nhớt của các ví dụ 7 và 8.

Chất phân tán của ví dụ so sánh 8 được điều chỉnh đến độ nhớt giống như chất phân tán của ví dụ 7 sử dụng nước đã khử khoáng. Chất phân tán được lão hóa ở 6°C và 23°C. Sau khi cho mẫu trở về nhiệt độ môi trường xung quanh, độ nhớt được đo. Trong bảng 14 dưới đây, sự chênh lệch về độ nhớt là hàm số theo thời gian được đưa ra.

Bảng 14.

Thời gian lão hóa	Sự chênh lệch độ nhớt (mPa.s)			
	6 °C		23 °C	
	Ví dụ 7	Ví dụ 8 (so sánh)	Ví dụ 7	Ví dụ 8 (so sánh)
Bắt đầu	0	0	0	0
3 ngày	5	13	-8	13
1 tuần	7	30	-7	18
2 tuần	2	30	-7	13
4 tuần	14	40	-7	9
8 tuần	18	42	1	19

Từ bảng 14 ở trên có thể thấy rõ rằng chất phân tán theo sáng chế có độ ổn định độ nhớt được cải thiện nhiều ở cả nhiệt độ thấp và nhiệt độ môi trường xung quanh.

Ví dụ 9. Điều chế chất phân tán vinyl cao phân tử chứa nước được ổn định bởi chất hoạt động bề mặt.

Trong bình phản ứng trùng hợp nhũ tương, tiền nhũ tương được tạo thành như sau: 454 g nước và 5 g chất hoạt động bề mặt có thể trùng hợp anion (ADEKA REASOAP® SR-1025, được cung cấp bởi Adeka) được bổ sung và được gia nhiệt đến 70°C. Trong bể

cấp liệu, hỗn hợp chứa 117 g nước, 22,8 g chất hoạt động bề mặt có thể trùng hợp anion ADEKA REASOAP®S-1025 và 0,30 g natri lauryl sulfat được trộn trong 5 phút. Tiền nhũ tương monome được điều chế bằng cách bổ sung các nguyên liệu thô như sau trong bể cấp liệu: 109,5 g metyl metacrylat, 24,2 g VISIOMER® ETMA (Etyl triglycol metacrylat được cung cấp bởi Evonik), 24,2 g axit metacrylic, 145,7 g n-butyl metacrylat, 3,56 g octyl mercaptan và 1,75 g 2-mercapto etanol. Nhũ hóa nguyên liệu cấp vào cho đến khi thu được tiền nhũ tương ổn định.

Bổ sung 5% khối lượng tiền nhũ tương vào bình phản ứng. Gia nhiệt bình phản ứng đến 80°C. Bổ sung dung dịch chứa 6,3 g nước và 0,30 g amoniac persulfat vào bình phản ứng và chờ trong 5 phút. Gia nhiệt bình phản ứng đến 85°C, bắt đầu cấp monome đã nhũ hóa trước từ bể cấp liệu và dung dịch ban đầu chứa 15,2 g nước và 0,75 g amoniac persulfat theo cách riêng biệt. Nhiệt độ phản ứng là $85 \pm 2^\circ\text{C}$. Cấp monome theo liều lượng mất 60 phút. Cấp nguyên liệu lúc đầu trong 70 phút. Các bước kết thúc tiếp theo được thực hiện: rửa sạch bể cấp liệu bằng 21,0 g nước và bể lúc đầu bằng 6,7 g nước. Duy trì nhiệt độ trong 60 phút nữa sau khi việc cấp liệu được hoàn thành. Làm mát hỗn hợp nước cái xuống 65°C, bổ sung bồn chứa 4,0 g nước và 0,75 g butyl hydroperoxit (cho dung dịch 70% khối lượng trong nước vào bình phản ứng và định lượng dung dịch chứa 16,0 g nước và 0,35 g natri fomandehyt sulfat sau khoảng thời gian 15 phút. Giữ nhiệt độ trong 30 phút nữa. Làm mát xuống 25°C. Ở 25°C, bổ sung dung dịch chứa 3,1 g Proxel® AQ trong 4,0 g nước, rửa sạch bằng 4,0 g nước và bổ sung dung dịch chứa 1,65 g dung dịch amoniac 25% khối lượng trong 4,0 g nước. Rửa sạch bằng 4,0 g nước. Polyme phân tán vinyl cao phân tử chứa nước có cả chức năng etylen oxit và axit carboxylic thu được với các thông số kỹ thuật sau: hàm lượng rắn = 32%; pH = 7,5, bụi < 100 ppm; monome dư < 100 ppm. Kích thước hạt = 122 nm. Khối lượng phân tử được xác định bằng sắc ký thẩm thấu gel sử dụng THF có 2% axit axetic là chất rửa giải: $M_n = 5.000$ và $M_w = 13.200$.

Ví dụ 10. Hỗn hợp pha trộn của chất phân tán ổn định oligome và chất phân tán polyme không ổn định oligome.

Bổ sung và trộn đều 300 phần chất phân tán từ ví dụ 9 vào 700 phần chất phân tán chức carbonyl của ví dụ 1. Hỗn hợp pha trộn thu được cấu thành từ 25% chất rắn từ polyme từ ví dụ 9 và 75% chất rắn từ polyme từ ví dụ 1. Hàm lượng rắn của chất phân tán do đó thu được là 37,4%, pH là 7,75, kích thước hạt (giá trị trung bình Z) là 114 nm và độ nhớt Brökfield là 32 mPa.s được đo theo ASTM D2196.

Ví dụ 11. Hỗn hợp pha trộn của chất phân tán ổn định oligome và chất phân tán polyme không ổn định oligome.

Bổ sung và trộn đều 300 phần chất phân tán từ ví dụ 9 vào 700 phần chất phân tán chức carbonyl của ví dụ 8. Hỗn hợp pha trộn thu được được cấu thành từ 25% chất rắn polyme thứ nhất và 75% chất rắn polyme thứ hai.

Ví dụ 12. Hỗn hợp pha trộn của chất phân tán ổn định oligome và hai chất phân tán ổn định không oligome.

Bổ sung 5 phần chất phân tán từ ví dụ 3 vào 95 phần hỗn hợp pha trộn chất phân tán của ví dụ 10.

Ví dụ 13. Hỗn hợp pha trộn của chất phân tán ổn định oligome và hai chất phân tán ổn định không oligome.

Bổ sung 5 phần chất phân tán từ ví dụ 3 vào 100 phần hỗn hợp pha trộn chất phân tán của ví dụ 11.

Các ví dụ 14 và 17 (so sánh) và các ví dụ 15, 16, 18, 19 và 21 (theo sáng chế). Công thức sơn trắng.

Công thức sơn trắng được điều chế như sau.

Base nghiền được điều chế bằng cách trộn các thành phần sau:

Bảng 15.

Thành phần	Khối lượng	Chức năng	Nhà cung cấp
Nước	42,2	Dung môi	
Propylen glycol	10	Đồng dung môi	
Disperbyk® 190	11,4	Hỗ trợ phân tán	BYK Chemie
Byk® 024	4,1	Chất chống tạo bọt	BYK Chemie
Kronos® 2190	189	Titan Dioxid	Kronos

Hỗn hợp này được phân tán trên bộ khuấy tốc độ cao cho đến khi độ mịn thu được < 10 μm . Khi phân tán, nhiệt độ không được phép tăng quá 40°C. Với base nghiền này, sơn trắng có nồng độ thể tích bột màu (PVC) là 17,6 được tạo thành theo bảng 16 dưới đây.

Bảng 16

Ví dụ	14 so sánh	15	16	17 so sánh	18	19	20	21
Chất phân tán từ ví dụ 1	89,5	-	-	-	-	-	-	-
Chất phân tán từ ví dụ 10	-	95,5	-	-	-	-	-	-
Chất phân tán từ ví dụ 5	-	-	89,5	-	89,5	-	-	-
Chất phân tán từ ví dụ 8	-	-	-	89,5	-	-	-	-
Chất phân tán từ ví dụ 7	-	-	-	-	-	89,5	-	-
Chất phân tán từ ví dụ 12	-	-	-	-	-	-	95,5	-
Chất phân tán từ ví dụ 13	-	-	-	-	-	-	-	95,5
Cơ sở nhà máy	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5
Dowanol® DPM*	4	4	4	4	4	4	4	4
Byk® 024**	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Nước	11,8	11,8	11,8	11,8	11,8	11,8	6,8	6,8
Rheovis® PE 1320 NC***	3,0	5,2	3,4	3,6	3,2	3,0	4,5	4,1
Borchel® Gel L 75 N**** / nước (1:1)	1,2	1,2	0,8	0,7	0,7	0,5	1,3	1,2

* Đồng dung môi được cung cấp bởi DowDupont.

** được cung cấp bởi BykChemie (Altana Group), là hỗn hợp của polysiloxan phá bọt và chất rắn không bắt nước trong polyglycol.

*** được cung cấp bởi BASF, là dung dịch polyete trong nước/butyDiglycol. Được sử dụng như một chất điều chỉnh lưu biến Newton cho các lớp phủ chứa nước.

**** được cung cấp bởi Borchers. Uretan etoxylat biến tính bằng cách hút nước (HEUR)

Bảng 17. Kết quả đánh giá son.

Đặc tính	Ví dụ 14 so sánh	Ví dụ 15	Ví dụ 16	Ví dụ 17 so sánh	Ví dụ 18	Ví dụ 19	Ví dụ 20	Ví dụ 21	Ví dụ 22	Ví dụ 23
Độ nhớt Brôkfield 6-60 vòng/phút (mPa.s, 23 °C)*	2000 1940	2000 1960	2400 2320	2600 2540	1800 1670	2400 2320	1700 1660	1800 1760	2500 2260	2500 2400
Độ nhớt trượt cao (Poise, @ 10,000 s-1, hình nón & tấm)	2,5	2,8	2,5	3,1	2,6	3,2	2,3	2,4	3,0	2,8
Thời gian mở lớp thứ nhất 22 °C, 53% RH (phút)	16	18	18	16	16	16	18	18	18	20
Độ dày lớp sấy (µm)	30	35	25	25	25	25	25	25	25	25
Thời gian mở lớp thứ hai (phút)	10	14	16	10	16	12	14	16	14	20
Độ dày lớp sấy (µm)	68	65	55	75	60	70	65	70	75	70
Độ chênh lệch thời gian mở (phút)	6	4	2	6	0	4	4	2	4	0

* Trục chính 62 tốc độ 50 vòng/phút ở 23°C.

Như có thể thấy rõ từ bảng 17, sơn từ các ví dụ theo sáng chế có thời gian mở được cải thiện nhiều ít nhất là 18 phút được so sánh với sơn từ các ví dụ so sánh. Hơn nữa, sự chênh lệch giữa thời gian mở của lớp thứ nhất và lớp thứ hai không cao hơn 4 phút.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm polyme vinyl chứa nước có thể tạo liên kết ngang bao gồm:

a) từ 70 đến 97,5% khối lượng chất phân tán ổn định oligome có thể tạo liên kết ngang PD1 của polyme vinyl P1, PD1 bao gồm, trên khối lượng polyme của chất phân tán polyme vinyl PD1:

i) từ 20 đến 60% khối lượng chất rắn polyme trong PD1 của oligome có thể tạo liên kết ngang có thể hòa tan trong nước hoặc có thể phân tán trong nước OL thu được bằng cách trùng hợp nhũ tương hỗn hợp monome bao gồm:

- 1) ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen chức axit M1,
- 2) ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen M2 có chức năng tạo liên kết ngang khi hình thành màng, khác M1,
- 3) ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen M3 khác M1 và M2,
- 4) tùy chọn, một hoặc nhiều monome chưa bão hòa về mặt etylen đa chức M4 để tạo liên kết ngang trước,

trong đó oligome OL có khối lượng phân tử trung bình số từ 500 đến 50.000 g/mol, và giá trị axit ít nhất là 50 mg KOH/g, và

ii) từ 40 đến 80% khối lượng trên chất rắn polyme trong PD1 của ít nhất một polyme vinyl khối lượng phân tử cao P1 được điều chế cách trùng hợp nhũ tương, có oligome vinyl có thể tạo liên kết ngang có thể hòa tan trong nước hoặc có thể phân tán trong nước OL, hỗn hợp monome bao gồm:

- 1) tùy chọn ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen chức axit M1',
- 2) tùy chọn một hoặc nhiều monome chưa bão hòa về mặt etylen M2' có chức năng tạo liên kết ngang khi hình thành màng, khác M1',
- 3) ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen M3' khác M1' và M2', và
- 4) tùy chọn, một hoặc nhiều monome chưa bão hòa về mặt etylen đa chức M4' để tạo liên kết ngang trước,

trong đó khối lượng phân tử trung bình số của vinyl polyme P1 cao hơn 60.000 g/mol, và

trong đó tổng của i) và ii) là 100% khối lượng,

b) từ 2 đến 29,5% khối lượng của ít nhất một chất phân tán ổn định không oligome PD2 của polyme vinyl P2, PD2 thu được bằng cách trùng hợp nhũ tương hỗn hợp monome bao gồm:

- 1) ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen chức axit M1'',
- 2) tùy chọn một hoặc nhiều monome chưa bão hòa về mặt etylen M2'' có chức năng tạo liên kết ngang khi hình thành màng, khác M1'',
- 3) ít nhất một monome chưa bão hòa về mặt etylen M3'' khác M1'' và M2'',
và
- 4) tùy chọn, một hoặc nhiều monome chưa bão hòa về mặt etylen đa chức M4'' để tạo liên kết ngang trước,
- 5) tùy chọn, có chất hoạt động bề mặt không thể tạo liên kết ngang, không chứa oligome thông thường, tùy chọn chất hoạt động bề mặt có thể đồng trùng hợp,

trong đó polyme vinyl P2 có giá trị axit dưới 50 mg KOH/g,

c) từ 0,5 đến 28% khối lượng của ít nhất một liên kết ngang X phản ứng với các nhóm chức của monome M2 của OL và phản ứng tùy chọn với các nhóm chức của các monome M2' của P1 và/hoặc M2'' của P2,

trên tổng khối lượng của a), b) và c), trong đó tổng khối lượng của a), b) và c) là 100% khối lượng chế phẩm polyme vinyl chứa nước có thể tạo liên kết ngang,

trong đó khối lượng phân tử trung bình số được xác định theo ASTM D3536 và ASTM D3593.

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó oligome OL có nguồn gốc từ hệ monome bao gồm 1 – 45% khối lượng các monome M1, 0,5 – 20% khối lượng các monome tạo liên kết ngang M2, và 98,5 – 50% khối lượng các monome M3.

3. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme vinyl P1 có nguồn gốc từ hệ monome bao gồm 0 – 5% khối lượng monome M1', 0 – 10% khối lượng monome tạo liên kết ngang M2', 80 – 100% khối lượng monome M3', và 0 – 5% khối lượng monome M4'.

4. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất phân tán ổn định oligome có thể tạo liên kết ngang PD1 của polyme vinyl P1 bao gồm polyme vinyl khối lượng phân tử cao P1A và polyme vinyl khối lượng phân tử cao P1B khác polyme P1A.

5. Chế phẩm theo điểm 4, trong đó polyme vinyl P1A có T_g khác T_g của polyme vinyl P1B ít nhất 40°C .

6. Chế phẩm theo điểm 4, trong đó polyme vinyl P1A có nguồn gốc từ hệ monome bao gồm 0 – 5% khối lượng monome M1', 0 – 10% khối lượng monome tạo liên kết ngang M2', 80 – 100% khối lượng monome không tạo liên kết ngang, không chứa chức axit M3' khác M1' và M2', và 0 – 5% khối lượng monome M4', và polyme P1B có nguồn gốc từ hệ monome bao gồm ít hơn 1% khối lượng monome M1', ít hơn 1% khối lượng monome M2', và 98 – 100% khối lượng monome M3', và 0% khối lượng monome M4'.

7. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme vinyl P2 chứa nhiều hơn 2,5% khối lượng monome M2'', có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh T_g giữa -35°C và 75°C , kích thước hạt lớn nhất là 100 nm (giá trị trung bình Z theo ISO13321), khối lượng phân tử trung bình số ít nhất là 100.000 g/mol, được xác định theo ASTM D3536 và ASTM D3593, và MFFT dưới 10°C , được xác định theo ASTM D2354-10.

8. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme vinyl P2 có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh ít nhất là 80°C , kích thước hạt lớn nhất là 100 nm (giá trị trung bình Z theo ISO13321), khối lượng phân tử trung bình số ít nhất là 100.000 g/mol, được xác định theo ASTM D 3536 and ASTM D 3593, và không hình thành màng ở nhiệt độ môi trường xung quanh.

9. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme vinyl P2 có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh giữa 0 và 100°C , kích thước hạt giữa 100 và 200 nm (giá trị trung bình theo ISO13321), khối lượng phân tử trung bình số là 4.000 đến 50.000 g/mol được xác định theo ASTM D 3536 and ASTM D 3593, và chứa 6 đến 10% khối lượng monome M2''.

10. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó monome chức axit M1, M1' và M1'', mỗi monome được chọn độc lập từ nhóm gồm axit acrylic và axit metacrylic, và hỗn hợp của chúng.

11. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó monome M2, M2' và M2'', mỗi monome được chọn độc lập từ axetoaxetoxyetyl metacrylat và diaxeton acrylamit, và hỗn hợp của chúng.

12. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó monome M3, M3' và M3'', mỗi monome được chọn độc lập từ monome vinyl và este của axit acrylic và axit metacrylic có công thức $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{C}(\text{O})\text{OR}_2$ trong đó R1 là H hoặc metyl và R2 được thể tùy ý C1 đến C20 alkyl, xycloalkyl, aryl hoặc (alkyl)aryl; và hỗn hợp của chúng.

13. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó liên kết ngang X được chọn từ diamin, polyamin, dihydrazit và polyhydrazit, và hỗn hợp của chúng.

14. Chế phẩm phủ chứa nước bao gồm ít nhất một chế phẩm chứa nước theo một trong các điểm từ điểm 1 đến 13 và ít nhất một hoặc nhiều thành phần thông thường được chọn từ chất màu, thuốc nhuộm, chất nhũ hóa, chất hoạt động bề mặt, chất làm dẻo, chất làm đặc, chất ổn định nhiệt, chất làm phẳng, chất chống đóng cặn, chất độn, chất ức chế lắng cặn, chất hấp thụ tia cực tím, chất chống oxy hóa, muối làm khô, đồng dung môi hữu cơ, chất tạo ẩm và các chất tương tự, và hỗn hợp của chúng.