



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) 
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
(51)^{2021.01} C08G 18/75; C08G 18/28; C09D (13) B
175/04; C08G 18/10; C08G 18/50

-
- (21) 1-2022-06140 (22) 09/04/2021
(86) PCT/EP2021/059257 09/04/2021 (87) WO2021/209327 A1 21/10/2021
(30) PCT/CN2020/084479 13/04/2020 CN; 20174341.6 10/06/2020 EP
(45) 25/02/2025 443 (43) 26/12/2022 417A1
(73) AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V (NL)
Christian Neefestraat 2, 1077 WW Amsterdam, Netherlands
(72) SHI, Zheng (CN); CHEN, Xing-shun (CN); Huang, Quan James (CN); FANG, Puxin
(CN); LIN, Hong (CN).
(74) Công ty TNHH Tư vấn sở hữu trí tuệ Việt (VIET IP CO.,LTD.)
-

- (54) POLYME FLO HÓA CÓ NHÓM CHỨC ALKOXYSILYL DÙNG CHO LỚP PHỦ
CHỐNG BẨN VÀ CHỐNG TRẦY, CHẾ PHẨM PHỦ BAO GỒM POLYME NÀY,
PHƯƠNG PHÁP PHỦ VÀ NỀN ĐƯỢC PHỦ CHẾ PHẨM NÀY

(21) 1-2022-06140

(57) Sáng chế liên quan đến polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl, có thể thu được bằng phương pháp bao gồm các bước: a) cho (per)flopolyete (PFPE) có nhóm chức OH phản ứng với polyisoxyanat A trong điều kiện phản ứng tạo thành uretan, để thu được hợp chất trung gian có nhóm chức isoxyanat B, b) cho hợp chất trung gian B phản ứng với monoamin bậc hai có nhóm chức alkoxysilyl C, để thu được polyme có nhóm chức alkoxysilyl. Polyme này có thể được sử dụng làm chất phụ gia trong quá trình điều chế lớp phủ có các tính chất dễ làm sạch, chống bẩn và chống trầy, có thể được sử dụng thuận lợi để phủ các nền khác nhau trong sơn phủ hàng điện tử tiêu dùng hoặc ô tô chẳng hạn như thủy tinh, kim loại, hợp kim kim loại, nền anot hóa, chất dẻo, composit v.v.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl hữu dụng trong điều chế chế phẩm phủ để tạo lớp phủ chống bắn và chống trầy. Lớp phủ này đặc biệt hữu dụng trong lĩnh vực sơn phủ hàng điện tử tiêu dùng hoặc ô tô.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong lĩnh vực thiết bị điện tử tiêu dùng như điện thoại di động, máy tính bảng, máy tính xách tay và nội thất ô tô, các nền khác nhau được sử dụng, chẳng hạn như thủy tinh, kim loại, chất dẻo, composit v.v. Người ta thường muốn bao phủ các nền này với lớp phủ dễ làm sạch, chống bắn và chống trầy. Để làm sạch có nghĩa là bề mặt kỵ nước, dầu và/hoặc bụi bẩn. Lớp phủ dễ làm sạch giảm hoặc loại bỏ nhu cầu làm sạch bề mặt.

Đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế rằng các polyme flo hóa, cụ thể là (per)floropolyete (PFPE), có tính chất không dính và bôi trơn và có thể được sử dụng để tạo ra lớp phủ dễ làm sạch và chống bắn. Tuy nhiên, nhựa như vậy chỉ tan trong dung môi flo hóa và do đó khó sử dụng trong điều chế chế phẩm phủ mà không sử dụng các dung môi đặc biệt. Vấn đề khác với polyme gốc PFPE là thông thường chúng không có khả năng chống bắn và trầy tốt.

Có nhu cầu cung cấp chế phẩm phủ chống bắn, bền và đồng thời chống trầy. Người ta còn muốn lớp phủ bám chắc vào các nền khác nhau được sử dụng trong hàng điện tử tiêu dùng hoặc công nghiệp ô tô, chẳng hạn như thủy tinh, kim loại, hợp kim, nền anot hóa, chất dẻo, composit v.v.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để giải quyết các nhu cầu được đề cập trên đây, sáng chế đề xuất, ở khía cạnh thứ nhất, polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl, có thể thu được bằng phương pháp bao gồm các bước:

a) cho (per)flopolyete (PFPE) có nhóm chức OH phản ứng với polyisoxyanat A trong điều kiện phản ứng tạo thành uretan, để thu được hợp chất trung gian có nhóm chức isoxyanat B,

b) cho hợp chất trung gian B phản ứng với monoamin bậc hai có nhóm chức alkoxysilyl C, để thu được polyme có nhóm chức alkoxysilyl.

Ở khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm phủ, bao gồm polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl theo khía cạnh thứ nhất và/hoặc nhựa silicon flo hóa thu được bằng cách thủy phân polyme này, và nhựa silicon không flo khác.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp phủ nền, bao gồm phủ chế phẩm phủ theo sáng chế lên nền và hóa rắn chế phẩm phủ.

Ở khía cạnh khác, sáng chế đề xuất nền được phủ thu được theo sáng chế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 (a) minh họa nền thủy tinh chưa phủ (trên) và nền thủy tinh đã phủ với lớp phủ theo sáng chế (dưới).

Fig. 1 (b) minh họa tương tự như Fig. 1 (a), nhưng sau khi lau với miếng giẻ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl. Polyme này có gốc (per)flopolyete (PFPE) và chứa các nhóm alkoxysilyl ở cuối mạch polyme.

Polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl theo sáng chế có thể thu được bằng phương pháp bao gồm các bước:

a) cho (per)flopolyete (PFPE) có nhóm chức OH phản ứng với polyisoxyanat A trong điều kiện phản ứng tạo thành uretan, để thu được hợp chất trung gian có nhóm chức isoxyanat B,

b) cho hợp chất trung gian B phản ứng với monoamin bậc hai có nhóm chức alkoxysilyl C, để thu được polyme có nhóm chức alkoxysilyl.

Bước (a)

Ở bước (a), (per)flopolyete có nhóm chức OH được cho phản ứng với số mol dư của polyisoxyanat A để thu được hợp chất trung gian có nhóm chức isoxyanat B.

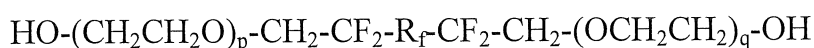
Các (per)flopolyete (PFPE) là polyme flo hóa bao gồm mạch polyoxyalkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh một phần hoặc toàn bộ, chứa các đơn vị lặp có ít nhất một liên kết ete dây xích và ít nhất một bán phần flocacbon. PFPE có thể được chia

thành có và không có nhóm chức; loại không có nhóm chức bao gồm mạch PFPE có các đầu mang các nhóm (per)haloalkyl, trong khi loại có nhóm chức bao gồm mạch PFPE có ít nhất hai đầu, trong đó ít nhất một đầu có nhóm chức. PFPE có nhóm chức, cụ thể là PFPE có một hoặc hai nhóm chức, bao gồm mạch PFPE có hai đầu, trong đó một hoặc cả hai đầu mang nhóm chức. Trong một số phương án, có thể ưu tiên sử dụng PFPE có hai nhóm chức. Trong các phương án khác, PFPE có một nhóm chức được sử dụng. Tương tự, hỗn hợp PFPE có một và hai nhóm chức có thể được sử dụng trong bước tổng hợp (a).

PFPE được sử dụng trong sáng chế có nhóm chức OH, có nghĩa là ít nhất một đầu của mạch polyme mang nhóm chức hydroxyl (hydroxyl cuối mạch). Nhóm cuối mạch cũng có thể là $-\text{CH}_2\text{OH}$. PFPE có nhóm chức OH tốt hơn là có monohydroxyl cuối mạch (PFPE monool) hoặc dihydroxyl cuối mạch (PFPE diol). Trong trường hợp nhóm chức monohydroxyl, đầu kia tốt hơn là mang nhóm clo hóa hoàn toàn, ví dụ như $-\text{CF}_3$.

(Per)flopolyete có nhóm chức OH tốt hơn là có phân tử lượng trung bình số từ 400 đến 4000. Mn có thể được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC) sử dụng chuẩn polystyren với tetrahydrofuran là pha động.

(Per)flopolyete có nhóm chức dihydroxyl có thể có cấu tạo tổng quát $\text{HO}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{OH}$ hoặc $\text{HO}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_n-(\text{CF}_2-\text{O})_m-\text{OH}$. Nó cũng có thể bao gồm các khối với các đơn vị etylen oxit và có cấu tạo tổng quát:



trong đó p và q là các số nguyên được chọn độc lập với nhau từ 0 đến 50, tốt hơn là từ 1 đến 50, trong đó R_f là gốc hai nhóm chức có cấu tạo (per)flopolyete $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n$, $(\text{CF}_2\text{O})_m$ hoặc $(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_n-(\text{CF}_2-\text{O})_m$, và trong đó n và m là các số nguyên được chọn độc lập với nhau từ 1 đến 100. Khi cả p lẫn q không phải bằng 0, polyme tạo thành có khả năng phân tán trong nước tốt hơn. Ưu tiên hơn là p nằm trong khoảng từ 1 đến 5 và q trong khoảng từ 1 đến 5. Thay vì nhóm $-\text{OH}$, nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$ có thể được sử dụng.

(Per)flopolyete có hydroxy cuối mạch có sẵn dạng thương phẩm của Solvay như Fluorolink® PFPE, hoặc Fomblin® PFPE, ví dụ như Fluorolink® 5174X, Fluorolink® E10H, Fluorolink® PEG45. Ví dụ về PFPE có monohydroxyl cuối mạch

(PFPE monool) dạng thương phẩm bao gồm PFPE1600 và PFPE3200 của Tianjin Changlu Flrrochemicals, và PFPE AL-2 và PFPE AL-4 của Chemours.

Polyisoxyanat A là hợp chất có các nhóm isoxyanat phản ứng và có số nhóm chức isoxyanat ít nhất là 2. Tốt hơn là, các diisoxyanat được sử dụng. Tương tự, hỗn hợp các polyisoxyanat có thể được sử dụng. Polyisoxyanat có thể là béo, béo mạch vòng hoặc thơm. Ví dụ về polyisoxyanat thích hợp bao gồm hexametylen diisoxyanat (HDI), 2, 2, 4- và/hoặc 2,4,4-trimetyl hexametylen diisoxyanat, p- và m-tetrametyl xylen diisoxyanat, metylen bis(4-cyclohexyl isoxyanat) (MDI hydro hóa), 4, 4-metylen diphenyl isoxyanat (MDI), p- và m-phenylen diisoxyanat, 2, 4- và/hoặc 2,6-tolien diisoxyanat (TDI) và các sản phẩm cộng của chúng, và isophoron diisoxyanat (IPDI). Polyisoxyanat ưu tiên bao gồm diisoxyanat béo như IPDI và HDI. Tốt hơn nữa là, diisoxyanat béo mạch vòng như IPDI được sử dụng.

Phản ứng ở bước (a) được tiến hành trong điều kiện phản ứng tạo thành uretan. Điều kiện phản ứng tạo thành hợp chất uretan nói chung là đã biết đối với người thông thạo trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế. Nhiệt độ phản ứng có thể trong khoảng từ 40 đến 160°C, tốt hơn là trong khoảng từ 50 đến 100°C. Các chất xúc tác truyền thống có thể được sử dụng chẳng hạn như đibutyl thiếc đilaurat (DBTDL), thiếc (II) octoat, diazobicyclo (2.2.2) octan (DABCO), Zn ACAC, thiếc octoat. Lượng chất xúc tác tốt hơn là từ 0,005 đến 1 phần khối lượng trên 100 phần khối lượng của monome tạo thành uretan.

Phản ứng (a) tốt hơn là diễn ra trong dung môi hữu cơ hoặc hỗn hợp dung môi. Dung môi thích hợp bất kỳ, không phản ứng với các chất tham gia phản ứng có thể được sử dụng. Ví dụ bao gồm este (chẳng hạn như etyl axetat, propyl axetat), dung môi thơm (chẳng hạn như toluen), dung môi xeton (chẳng hạn như axeton, metyl etyl xeton, metyl isobutyl xeton, cyclohexanon, rượu điaxeton); hydrocacbon béo; ete (chẳng hạn như dietyl ete, tetrahydrofuran) và hỗn hợp của chúng. Dung môi hữu cơ ưu tiên bao gồm n-butyl axetat, N-metyl-pyrrolidon, toluen, metyl isobutyl xeton (MIBK), metyl etyl xeton (MEK), metoxy propyl axetat (PMA), hoặc hỗn hợp của chúng.

Phản ứng ở bước (a) tốt hơn là được tiến hành với số mol dư của polyisoxyanat A. Do đó, hợp chất trung gian có nhóm chức isoxyanat B được tạo thành trong phản

ứng này có nhóm chức isoxyanat và có thể tham gia và bước phản ứng theo sau. Tỷ lệ mol giữa PFPE và polyisoxyanat A tốt hơn là từ 1:1 đến 3:1.

Hợp chất trung gian B tốt hơn là có phân tử lượng trung bình số từ 400 đến 4.000, tốt hơn là từ 500 đến 3.000. Mn có thể được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC) sử dụng chuẩn polystyren với tetrahydrofuran là pha động. Hợp chất trung gian B tốt hơn là không có nhóm chức cacboxyl. Hợp chất trung gian B cũng tốt hơn là không có nhóm chức OH.

Bước (b)

Ở bước (b), hợp chất trung gian có nhóm chức isoxyanat B được cho phản ứng với monoamin bậc hai có nhóm chức alkoxysilyl C, để thu được polyme có nhóm chức alkoxysilyl theo sáng chế.

Monoamin có nhóm chức alkoxysilyl C là aminosilan bậc hai với một nguyên tử nitơ, trong đó nguyên tử nitơ được thế với hai nhóm giống hoặc khác nhau, ít nhất một trong số đó mang nhóm chức alkoxysilyl. Sử dụng các aminosilan bậc hai trong quá trình điều chế polyme cuối cùng được các tác giả sáng chế tin rằng góp phần vào khả năng chống bắn và chống trầy của lớp phủ chứa polyme tốt hơn là aminosilan bậc một.

Trong một số phương án, ưu tiên hơn là cả hai nhóm liên kết với nguyên tử nitơ của aminosilan C mang nhóm chức alkoxysilyl. Hợp chất như vậy có thể được gọi là (bis-silyl)amin. Trong các phương án khác, chỉ một trong hai nhóm thế mang nhóm chức alkoxysilyl.

Các (bis-silyl)amin thích hợp có thể có công thức chung như sau:



trong đó Y là nối đôi hoặc nhóm alkylen C1-C10 bão hòa có hai nhóm chức, R₁ và R₂ độc lập với nhau là nhóm alkyl C1-C3 alkyl, x là số nguyên được chọn từ 0 đến 3. Y tốt hơn là nhóm alkylen C1-C4, tốt hơn là etylen hoặc propylen. R₁ và R₂ tốt hơn là nhóm alkyl C1-C3, tốt hơn là nhóm metyl hoặc etyl.

Ví dụ về aminosilan có hai nhóm chức alkoxysilan bao gồm bis-(2-trimetoxyethyl)amin, bis-(2-triethoxysilyl)amin, bis(3-triethoxysilylpropyl)amin (có sẵn với tên thương mại Dynasylan® 1122 của Degussa), bis(3-trimetoxypropyl)amin (có sẵn với tên thương mại Dynasylan® 1124 của Degussa),

bis(4-trietoxysilylbutyl)amin. Tốt hơn là, (bis-silyl)amin C là bis[3-(trialkoxysilyl)propyl] amin, tốt hơn là bis[3-(trimetoxysilyl)propyl] amin.

Ví dụ về aminosilan có một nhóm chức alkoxysilan bao gồm N-(n-butyl)-3-aminopropyltrimetoxysilan (có sẵn với tên thương mại Dynasytan® 1189 của Degussa), N-(n-butyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, N-cyclohexyl-3-aminopropyltrimetoxysilan (có sẵn với tên thương mại Geniosil® GF 92 của Wacker Chemie), N-cyclohexyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-cyclohexylaminomethylmethyldiethoxysilan (có sẵn của Wacker Chemie với tên thương mại Geniosil® XL 924), N-cyclohexylaminomethyltriethoxysilan (có sẵn của Wacker Chemie với tên thương mại Geniosil® XL 926), N-phenylaminomethyl-trimetoxysilan (có sẵn của Wacker Chemie với tên thương mại Geniosil® XL 973). Chúng cũng thích hợp trong sáng chế, mặc dù có thể ít được ưu tiên.

Phản ứng ở bước (b) tốt hơn là được thực hiện trong dung môi hữu cơ hoặc hỗn hợp dung môi. Dung môi thích hợp là dung môi như đã được đề cập trên đây đối với phản ứng ở bước (a). Tốt hơn là, không có điamin và diol có mặt trong quá trình tổng hợp, vì việc sử dụng chúng sẽ dẫn đến tăng ngoài ý muốn phân tử lượng của polyme.

Tiến trình của phản ứng ở bước (b) có thể được theo dõi bằng cách phân tích hàm lượng NCO theo thời gian. Phản ứng được ngưng lại khi không còn xác định hàm lượng NCO nữa.

Polyme có nhóm chức alkoxysilyl tạo thành chứa các liên kết uretan. Polyme tốt hơn là có phân tử lượng trung bình khối Mw trong khoảng từ 2.000 đến 20.000, tốt hơn là trong khoảng từ 4.000 đến 15.000. Polyme tốt hơn là phân tử lượng trung bình số Mn trong khoảng từ 1.000 đến 8.000, tốt hơn là trong khoảng từ 2.000 đến 6.000. Phân tử lượng như vậy khiến có thể sử dụng polyme có nhóm chức alkoxysilyl làm chất phụ gia (hòa tan) trong hệ gốc dung môi.

Polyme tạo thành tốt hơn là không có các nhóm cacboxylic và hydroxyl. Do đó, chỉ số axit tốt hơn là dưới 5 mg KOH/g, tốt hơn là 0 mg KOH/g. Chỉ số axit có thể được đo bằng phương pháp chuẩn độ điện thế, ví dụ như theo tiêu chuẩn DIN EN ISO 3682. Tốt hơn là, polyme tạo thành không có nhóm chức OH. Chỉ số hydroxyl tốt hơn là <5 mg KOH/g, tốt hơn là 0 mg KOH/g. Chỉ số hydroxyl có thể được đo bằng

phương pháp chuẩn độ điện thế sử dụng phương pháp TSI, ví dụ như theo tiêu chuẩn ASTM E1899-08.

Nhóm chức alkoxysilyl của polyme thu được có thể được thủy phân trong nước hoặc dung môi rượu, tùy chọn với sự có mặt của chất xúc tác ngưng tụ silanol.

Polyme thu được hoặc nhựa silicon chứa flo thu được trong quá trình thủy phân polyme thu được có thể được dùng một cách thuận lợi trong điều chế chế phẩm phủ, cụ thể là, với vai trò chất phụ gia của nhựa silicon không flo.

Chế phẩm phủ

Ở khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm phủ bao gồm polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl được mô tả trên đây và/hoặc sản phẩm thủy phân của nó (nhựa silicon flo hóa), cùng với nhựa silicon không flo.

Chế phẩm phủ tốt hơn là bao gồm nhựa silicon flo hóa, có thể thu được bằng cách thủy phân polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl được mô tả trên đây, và nhựa silicon không flo.

Có thể thu được nhựa silicon flo hóa có bằng cách thủy phân nhóm chức alkoxysilyl của polyme được mô tả trên đây trong nước và/hoặc dung môi rượu. Tốt hơn là, rượu hoặc hỗn hợp rượu được sử dụng. Rượu thích hợp bao gồm, ví dụ, metanol và etanol. Hỗn hợp của nước với rượu (hoặc hỗn hợp rượu) có thể được sử dụng.

Trong một phương án, quá trình thủy phân có thể được tiến hành với sự có mặt của chất xúc tác ngưng tụ silanol. Chất xúc tác như vậy là đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực sáng chế.

Chất xúc tác thích hợp, ví dụ, là muối kim loại (ví dụ như ziriconi nitrat, nhôm clorua), hợp chất cơ kim, cụ thể là hợp chất cơ thiếc (ví dụ như đibutyl thiếc đilaurat, đibutyl thiếc axetoaxetonat), axit và bazơ như amin bậc ba (ví dụ như trietylamín, trietylenamin hoặc 2,2'-điazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)). Axit cũng có nghĩa là axit Brønsted và Lewis. Ví dụ về chất xúc tác axit bao gồm axit sulfonic và các dẫn xuất của nó, ví dụ như axit metan sulfonic, axit 1-propan sulfonic, axit 1-pentan sulfonic, axit dodecylbenzen sulfonic, axit p-toluen sulfonic. Trong một số phương án, có thể ưu tiên sử dụng chất xúc tác axit, cụ thể là axit sulfonic hoặc dẫn xuất của nó, cụ thể hơn là axit p-toluen sulfonic.

Nhựa silicon không flo có thể được điều chế bằng cách thủy phân silan không flo D. Thuận lợi là quá trình thủy phân có thể được thực hiện ngay tại chỗ, trong quá trình điều chế chế phẩm phủ.

Silan không flo D tốt hơn là silan có nhóm chức. Trong một phương án, nó có thể chứa thêm nhóm chức khác, chẳng hạn như nhóm amin hoặc epoxy. Trong một số phương án, silan có nhóm chức alkoxy không chứa nhóm chức amin. Ví dụ về silan như vậy bao gồm methyl trimetoxysilan (MTMS), methyl trietoxysilan (MTES), phenyl trimetoxysilan (PTMS), phenyl trietoxysilan (PTES), bis [trimetoxysilylpropyl] etan (BTES), metacryloxypropyl trimetoxysilan (MAPTS), mercaptopropyl trimetoxysilan (MPTES), tetraethyl orthosilicat (TEOS), tetramethyl orthosilicat (TMOS), 3-glycidoxypropyl trimetoxysilan (GPTMS).

Trong một số phương án, silan không flo D là aminosilan có nhóm chức alkoxy, chẳng hạn như aminosilan bậc một hoặc bậc hai. Aminosilan có nhóm chức alkoxy bậc một có thể có công thức tổng quát sau đây:



trong đó X_3 là nối đôi hoặc nhóm alkylen C1-C10 bão hòa có hai nhóm chức, R_3 và R_4 độc lập với nhau là nhóm alkyl C1-C3 khác, y là số nguyên được chọn từ 0 đến 3. X_3 tốt hơn là nhóm alkyl C1-C4 có hai nhóm chức, tốt hơn là propylen hoặc butylen. R_3 và R_4 tốt hơn là cả hai đều là nhóm etyl. Aminosilan có nhóm chức alkoxy, ví dụ, có thể là N-(monoalkoxysilylalkyl) amin, N-(đialkoxysilylalkyl) amin hoặc N-(trialkoxysilylalkyl) amin. Với vai trò nhóm alkoxy, các nhóm metoxy và etoxy được ưu tiên với nhóm etoxy được đặc biệt ưu tiên. Trong phương án ưu tiên, aminosilan có nhóm chức alkoxy là N-(triethoxysilylpropyl) amin, còn được gọi là (3-aminopropyl)-triethoxysilan (APTES).

Các aminosilan bậc hai có thể tương tự như đã mô tả trên đây đối với monoamin bậc hai có nhóm chức alkoxysilyl C được mô tả trên đây.

Trong một số phương án, có thể ưu tiên sử dụng hỗn hợp aminosilan và hợp chất không phải aminosilan.

Quá trình thủy phân silan D có thể được tiến hành với sự có mặt của nước và/hoặc (các) dung môi rượu, chẳng hạn như những dung môi được mô tả trên đây đối với quá trình thủy phân polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl. Trong một phương

án, các chất xúc tác ngưng tụ silanol có thể được sử dụng, ví dụ như những chất xúc tác được mô tả trên đây.

Trong một số phương án, có thể ưu tiên tiến hành quá trình thủy phân của cả polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl lẫn silan không flo D ngay tại chỗ trong quá trình điều chế chế phẩm phủ. Trong phương án khác, có thể thuận lợi khi tiến hành thủy phân riêng biệt và sau đó, trộn nhựa silicon flo hóa và không flo hóa tạo thành.

Theo đó, chế phẩm phủ có thể được điều chế bằng cách pha trộn polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl và silan D được mô tả trên đây với sự có mặt của nước và/hoặc dung môi rượu, tốt hơn rượu hoặc hỗn hợp rượu. Trong phương án khác, chế phẩm phủ có thể được điều chế bằng cách pha trộn nhựa siloxan flo hóa và không flo hóa được điều chế riêng biệt.

Chế phẩm phủ tốt hơn là bao gồm từ 0,1 đến 50 % khối lượng là nhựa silicon flo hóa, tính trên tổng khối lượng chế phẩm phủ.

Chế phẩm phủ tốt hơn là bao gồm từ 50 đến 99.9 % khối lượng là nhựa silicon không flo, tính trên tổng khối lượng chế phẩm phủ.

Không muốn chịu sự ràng buộc của lý thuyết bất kỳ, các tác giả sáng chế tin rằng sử dụng nhựa silicon không flo hóa trong cùng chế phẩm tạo ra mật độ liên kết ngang cao hơn sau khi hóa rắn, điều này góp phần tạo lớp phủ chắc hơn. Do đó, lớp phủ đã hóa rắn có thể có khả năng chống mòn và chống bắn tốt hơn. Thêm vào đó, sử dụng nhựa silicon cả flo hóa lẫn không flo hóa trong cùng một chế phẩm được tin là dẫn đến phân tầng trong quá trình hóa rắn và tách các nhựa thành nhiều lớp hoặc vùng. Điều này sẽ dẫn đến khả năng tương hợp tốt hơn của chế phẩm phủ với các nền khác nhau, ví dụ như nền thủy tinh, vô cơ, kim loại và sứ.

Ngoài các nhựa được mô tả trên đây, các nhựa kết dính khác cũng có thể có mặt trong chế phẩm phủ, chẳng hạn như polyuretan, polyete, polyeste, polyacrylat.

Chế phẩm phủ tốt hơn là gốc dung môi. Chế phẩm phủ gốc dung môi bao gồm dung môi hữu cơ hoặc hỗn hợp dung môi hữu cơ với vai trò pha lỏng chính khi điều chế và/hoặc sơn phủ chế phẩm phủ. “Pha lỏng chính” có nghĩa là dung môi hữu cơ cấu thành ít nhất 50 % khối lượng của pha lỏng, tốt hơn là ít nhất 80 % khối lượng, tốt hơn là ít nhất 90 % khối lượng, trong một số phương án thậm chí 100 % khối lượng. So với

chế phẩm phủ gốc nước, chế phẩm gốc dung môi được tin là có một số tính năng tốt hơn, ví dụ như chống trầy.

Chế phẩm phủ tốt hơn là bao gồm từ 10 đến 70 % khối lượng, tốt hơn là từ 20 đến 60 % khối lượng là dung môi hữu cơ, tính trên tổng khối lượng chế phẩm phủ.

Ví dụ về dung môi hữu cơ thích hợp bao gồm rượu (như etanol, isopropanol, n-butanol, n-propanol), este (như etyl axetat, propyl axetat), dung môi thơm (như toluen), dung môi xeton (như axeton, metyl etyl xeton, metyl isobutyl xeton, cyclohexanon, rượu điaxeton); hydrocacbon béo; hydrocacbon clo hóa (như CH_2Cl_2); ete (như dietyl ete, tetrahydrofuran, propylen glycol monometyl ete) và hỗn hợp của chúng. Dung môi hữu cơ ưu tiên bao gồm butyl axetat, N-metyl-pyrrolidon, toluen, metyl isobutyl xeton (MIBK), metyl etyl xeton (MEK), propylen glycol monometyl ete và metoxy propyl axetat (PMA), hoặc hỗn hợp của chúng.

Hàm lượng rắn của chế phẩm phủ theo sáng chế có thể trong khoảng từ 1 đến 90 % khối lượng, tốt hơn là từ 5 đến 65 % khối lượng, tốt hơn là từ 10 đến 50 % khối lượng.

Chế phẩm phủ có thể bao gồm thêm các chất phụ gia thông thường đã biết, chẳng hạn như chất độn, chất chống oxy hóa, chất làm phẳng, bột màu, hạt chống mài mòn, chất kiểm soát dòng chảy, chất hoạt động bề mặt, chất hóa dẻo, chất thúc đẩy kết dính, chất ổn định hóa ánh sáng và các chất khác.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp phủ nền, bao gồm sơn phủ chế phẩm phủ theo sáng chế lên nền và hóa rắn chế phẩm phủ.

Chế phẩm phủ có thể được phủ lên nhiều loại nền bằng các phương pháp thông thường đã biết bao gồm phun, lăn bằng con lăn, phủ gạt, rót, sơn bằng cọ hoặc nhúng.

Chế phẩm phủ tốt hơn là có thể hóa rắn bằng nhiệt. Quá trình hóa rắn tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ cao, ví dụ như trong khoảng từ 40 đến 190°C, tốt hơn là từ 50 đến 150°C. Nhiệt độ hóa rắn có thể được chọn tùy theo nền. Chuyên gia trong lĩnh vực sáng chế biết nhiệt độ hóa rắn phù hợp. Các phương pháp đốt nóng thông thường đã biết có thể được sử dụng, ví dụ như đặt trong lò.

Chế phẩm phủ theo sáng chế có thể được phủ lên nhiều loại nền bao gồm nền kim loại và nền phi kim loại, chẳng hạn như thủy tinh, kim loại, hợp kim, nền anot hóa, chất dẻo, composit v.v. Nền thích hợp bao gồm polycarbonat acrylonitril butadien

styren (PC/ABS), polycarbonat, polyacrylat, polyolefin, polyamit, polystyren, polyamit, thủy tinh, gỗ, đá, nhôm, nhôm anot hóa, hợp kim nhôm, hợp kim nhôm magiê, đồng, polyme/chất dẻo gia cường bằng sợi cacbon (CFRP). Tốt hơn là, nền là thủy tinh hoặc nhôm.

Chế phẩm phủ theo sáng chế có thể được sử dụng dưới dạng chỉ một lớp được phủ trực tiếp lên nền, hoặc hệ nhiều lớp, ví dụ như sơn lót, sơn nền hoặc sơn bóng.

Chế phẩm phủ theo sáng chế có thể được sử dụng trong nhiều ngành sơn phủ khác nhau, chẳng hạn như, hàng điện tử tiêu dùng, ô tô, bao bì, sàn và đồ gỗ, đồ gia dụng, thủy tinh và cửa sổ, thiết bị thể thao.

Sáng chế còn đề xuất nền được phủ lớp phủ thu được từ chế phẩm phủ theo sáng chế. Các lớp phủ theo sáng chế có các tính chất chúng rất tốt bao gồm bám dính và chống trầy. Thêm vào đó, các lớp phủ cũng có các tính chất dễ làm sạch và chống bẩn rất tốt như có thể được kiểm nghiệm với bút đánh dấu vĩnh viễn và hóa chất.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được chứng minh trong đó tham khảo các ví dụ sau đây. Mọi phần và tỉ lệ phần trăm được tính theo khối lượng trừ khi được quy định rõ khác.

Fluorolink® E10-H – Perflopolyete etoxyl hóa có đialcol cuối mạch của Solvay, phân tử lượng trung bình (NMR): 1,700 đơn vị khối lượng nguyên tử (AMU), độ nhớt động ở 20°C: 115 mPas.

Dynasylan® 1124 – bis(trimetoxysilylpropyl)amin của Evonik

IPDI - isophoron diisoxyanat

DBTDL – đibutyl thiếc đilaurat

MIBK - metyl isobutyl xeton

BAC - butyl axetat

PMA - metoxy propyl axetat

Ví dụ 1: Tổng hợp chất phụ gia flo

Trước hết, 60 g Fluorolink® E10-H được nhỏ giọt vào 15 g IPDI với 0,05 g DBTDL ở 60°C trong khoảng 1 giờ. Sau khi một nửa của isoxyanat phản ứng, 25 g Dynasylan® 1124 và 50 g BAC được nhỏ giọt vào hỗn hợp phản ứng trong khoảng 30 phút. Sau đó phản ứng tiếp diễn đến khi không còn phát hiện được NCO tự do.

Ví dụ 2: Lớp phủ chống vân tay

Trước hết, 80 g Dynasylan® 1124 trong 80 g BAC được thủy phân với 3,6 g nước và 70 g etanol trong khoảng 3 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó 1 g chất phụ gia flo được điều chế trong Ví dụ 1 và thêm 250 g BAC nữa được thêm vào hệ phản ứng. Phản ứng tiếp diễn khoảng 2 giờ và sản phẩm được thu lại sau khi lọc với giấy lọc 25µm.

Ví dụ 3: Khả năng của lớp phủ

Nền thủy tinh được xử lý bằng plasma. Chế phẩm phủ chống vân tay được điều chế trong Ví dụ 2 được phun lên các nền thủy tinh và nhôm đến độ dày màng khô từ 2 đến 4 µm. Mẫu được hóa rắn ở 150°C trong 30 phút và sau đó được đặt ở nhiệt độ phòng để hóa rắn liên tục trong 5 ngày.

Góc tiếp xúc tĩnh, độ cứng bút chì và tính bám dính của lớp phủ được đo. Góc tiếp xúc tĩnh được đo trên đỉnh của lần lượt các lớp phủ đã hóa rắn, với phương pháp nhỏ giọt cố định 20. Các giọt nhỏ được quy định là 3 µl/giọt, và nhiệt độ đo khoảng 20°C. Góc tiếp xúc được đo bằng cách sử dụng thiết bị đo DataPhysics với phần mềm SCA 20. Độ cứng bút chì được đo theo kiểm nghiệm chuẩn trong đó bút chì (từ 9B đến 9H) được sử dụng. Độ bám dính được đo bằng kiểm nghiệm băng dính theo tiêu chuẩn ASTM D3359-02. Kết quả kiểm nghiệm độ kết dính có thể thay đổi từ 0B – kết quả kém nhất (trên 65% của vùng bị cắt chéo bị băng dính bóc ra) đến 5B – kết quả tốt nhất (0% vùng bị cắt chéo bị bóc ra).

Kết quả được trình bày trên Bảng 1.

Bảng 1. Tính chất bề mặt

Góc tiếp xúc tĩnh /°	
- Nước	108~111
- Diiodometan	85~88
- Etylen glycol	94~97
Độ cứng bút chì (trên thủy tinh)	9H
Độ cứng bút chì (trên nhôm)	2H
Độ bám dính (trên thủy tinh)	5B
Độ bám dính (trên nhôm)	5B

Tính chất dễ làm sạch

Các tính chất dễ làm sạch được kiểm nghiệm bằng cách viết chữ “stain” với bút đánh dấu vĩnh viễn hiệu ZEBRA với mực đen lên nền đã được phủ.

Fig. 1 (a) cho thấy nền thủy tinh không phủ ở nửa trên và nền được phủ chế phẩm phủ được điều chế ở Ví dụ 2 ở nửa dưới.

Fig. 1 (b) cho thấy các nền như trong Fig. 1 (a), nhưng sau khi lau mực bằng miếng giẻ.

Có thể thấy rằng mực đen không co lại trên nền thủy tinh không phủ (Fig. 1 (a), nửa trên). Trái lại, mực đen co lại thành giọt li ti trên bề mặt của lớp phủ theo sáng chế (Fig. 1 (a), nửa dưới). Điều này có nghĩa là nền được phủ theo sáng chế có tính kỵ mực.

Sau khi lau (Fig. 1 (b), nửa dưới), bề mặt được phủ theo sáng chế sạch và không cho thấy mực còn lại bất kỳ. Không thể lau sạch mực từ thủy tinh không phủ (Fig. 1 (b), nửa dưới). Điều này chứng tỏ các tính chất dễ làm sạch của lớp phủ theo sáng chế.

Mài mòn bằng bụi nhùi thép

Khả năng chống mài mòn được kiểm nghiệm bằng cách sử dụng thiết bị mài 5750 Linear Abraser của TABER®. Kiểm nghiệm được thực hiện với các vật nặng 0,5 hoặc 1 kg trên bụi nhùi thép #0000 đặt lên tấm được phủ (diện tích bề mặt chà xát 1 cm x 1 cm). Vận tốc mài mòn được đặt ở 60 chu kỳ /phút, khoảng cách là 60 mm. Sau kiểm nghiệm, góc tiếp xúc nước (WCA) được đo một lần nữa. Kết quả được trình bày trên Bảng 2.

Bảng 2.

	WCA trước kiểm nghiệm	WCA sau kiểm nghiệm
1000T / 500 g	108-111°	105-107°
2000T / 500 g	108-111°	100-105°
3000T / 500 g	108-111°	95-101°
1000T / 1 kg	108-111°	95-105°

Như được trình bày trên Bảng 2, góc tiếp xúc nước không giảm đáng kể sau kiểm nghiệm. Điều này có nghĩa là lớp phủ đã giữ lại phần lớn các tính chất chống bẩn và dễ làm sạch.

YÊU CẦU BẢO HỘ

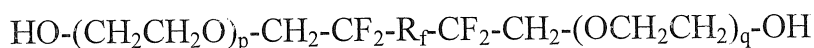
1. Polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl, có thể thu được bằng phương pháp bao gồm các bước:

a) cho (per)flopolyete (PFPE) có nhóm chức OH phản ứng với polyisoxyanat A trong điều kiện phản ứng tạo thành uretan, để thu được hợp chất trung gian có nhóm chức isoxyanat B,

b) cho hợp chất trung gian B phản ứng với monoamin bậc hai có nhóm chức alkoxysilyl C, để thu được polyme có nhóm chức alkoxysilyl.

2. Polyme theo điểm 1, trong đó (per)flopolyete có nhóm chức OH là PFPE có dihydroxyl cuối mạch, hoặc PFPE có monohydroxyl cuối mạch.

3. Polyme theo điểm 2, trong đó (per)flopolyete có dihydroxyl cuối mạch có công thức tổng quát



trong đó p và q là các số nguyên được chọn độc lập với nhau từ 0 đến 50, R_f là gốc có hai nhóm chức có cấu tạo perflopolyete $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n$, $(\text{CF}_2\text{O})_m$ hoặc $(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_n-(\text{CF}_2-\text{O})_m$, và trong đó n và m là các số nguyên được chọn độc lập với nhau từ 1 đến 100.

4. Polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó polyisoxyanat A là diisoxyanat béo mạch vòng.

5. Polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó monoamin bậc hai có nhóm chức alkoxysilyl C là bis[3-(trialkoxysilyl)propyl] amin.

6. Chế phẩm phủ gốc dung môi bao gồm polyme flo hóa có nhóm chức alkoxysilyl theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5 và/hoặc nhựa silicon flo hóa thu được bằng cách thủy phân polyme này, và nhựa silicon không flo khác.

7. Chế phẩm phủ theo điểm 6, trong đó nhựa silicon không flo được thu bằng cách thủy phân silan không flo D.

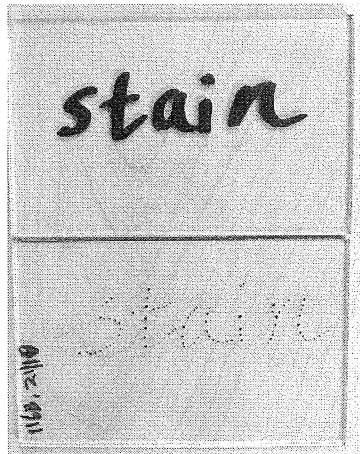
8. Chế phẩm phủ theo điểm 7, trong đó silan không flo D được chọn từ alkoxysilan, aminosilan có nhóm chức alkoxy và hỗn hợp của chúng.

9. Phương pháp phủ nền, bao gồm sơn phủ chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 8 lên nền, và hóa rắn chế phẩm phủ.

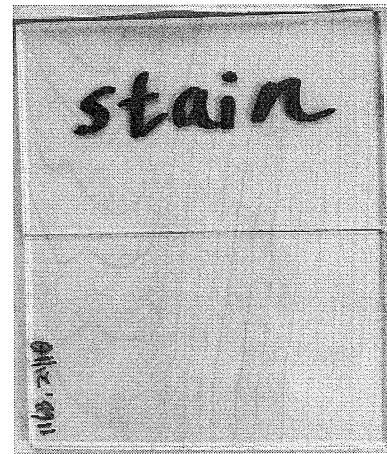
10. Nền được phủ thu được theo phương pháp của điểm 9.

11. Nền theo điểm 10, trong đó nền được chọn từ thủy tinh, kim loại, hợp kim, nền anot hóa, chất dẻo và composit.

12. Nền theo điểm 11, trong đó nền được chọn từ nhóm bao gồm polycarbonat acrylonitril butadien styren (PC/ABS), polycarbonat, polyacrylat, polyolefin, polyamit, polystyren, polyamit, thủy tinh, gỗ, đồng, nhôm, nhôm anot hóa, hợp kim nhôm, hợp kim nhôm magiê, polyme/chất dẻo gia cường bằng sợi cacbon (CFRP).



(a)



(b)

Fig. 1