



(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)



1-0043170

(51)^{2019.01} C08G 65/00; C08G 18/50; C09D (13) B
175/16; C08G 18/79; C08G 18/28; C08G
18/67

(21) 1-2020-01163

(22) 30/07/2018

(86) PCT/EP2018/070582 30/07/2018

(87) WO 2019/042678 AI 07/03/2019

(30) 17188930.6 01/09/2017 EP

(45) 25/02/2025 443

(43) 25/06/2020 387

(73) SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A. (IT)

Viale Lombardia, 20, 20021 Bollate (MILANNO), Italy

(72) FONTANA, Simonetta, Antonella (IT); PUPPO, Antonio (IT); GUARDA, Pier,
Antonio (IT).

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

(54) POLYME (PE)FLOPOLYETE, QUY TRÌNH SẢN XUẤT, CHẾ PHẨM CHỨA
POLYME VÀ PHƯƠNG PHÁP TẠO LỚP PHỦ TRONG SUỐT TRÊN BỀ MẶT
CHẤT DẸO

(21) 1-2020-01163

(57) Sáng chế đề cập đến các polyme (pe)flopolyete (PFPE) mới, quy trình sản xuất và sử dụng chúng với vai trò chất phụ gia trong chế phẩm phủ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến polyme (pe) flopolyete (PFPE) mới, quy trình sản xuất và sử dụng chúng với vai trò là chất phụ gia trong các phế phẩm phủ.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Màn hình phẳng là công nghệ nhìn điện tử được sử dụng để cho phép người dùng xem nội dung (hình ảnh tĩnh, hình ảnh động, văn bản và tài liệu hình ảnh nói chung) trong nhiều loại thiết bị điện tử giải trí, tiêu dùng, máy tính cá nhân và thiết bị di động, và nhiều loại thiết bị y khoa, giao thông vận tải và công nghiệp.

Trong những năm qua, một số thiết bị sử dụng màn hình phẳng, chẳng hạn như máy tính bảng, điện thoại thông minh và máy tính xách tay, sử dụng màn hình cảm ứng, cho phép người dùng chọn các biểu tượng trên màn hình hoặc kích hoạt các hành động (ví dụ như phát video kỹ thuật số) bằng cách chạm vào màn hình.

Màn hình cảm ứng là thiết bị đầu vào và đầu ra thường được đặt trên cùng bộ hiển thị hình ảnh điện tử của hệ thống xử lý thông tin, cho phép người dùng tương tác trực tiếp với những gì được hiển thị. Màn hình cảm ứng phổ biến ở các thiết bị như bảng điều khiển trò chơi, máy tính cá nhân, máy tính bảng, máy bầu cử điện tử, hệ thống điểm bán và điện thoại thông minh. Chúng cũng được gắn vào máy tính hoặc vào mạng với vai trò là đầu cuối. Chúng cũng đóng vai trò nổi bật trong thiết kế của các ứng dụng kỹ thuật số như thiết bị trợ lý cá nhân kỹ thuật số (personal digital assistant, PDA) và máy đọc điện tử. Bằng cách sử dụng màn hình cảm ứng, người dùng có thể đưa ra đầu vào hoặc điều khiển hệ thống xử lý thông tin bằng cách chạm vào màn hình với cây bút đặc biệt (màn hình cảm ứng điện trở) và/hoặc một hoặc nhiều ngón tay (màn hình cảm ứng điện dung).

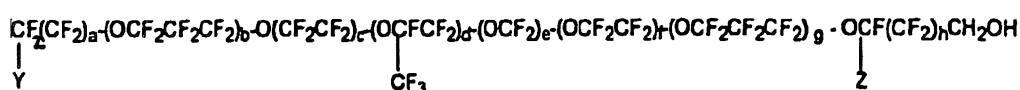
Với mục đích bảo vệ lớp ngoài của các bộ hiển thị này, lớp vỏ bọc thường được sử dụng với vai trò bảo vệ chống tác động. Polycacbonat đã là vật liệu đầu tiên được chọn vì giá thành thấp và dễ sản xuất. Tuy nhiên, thủy tinh bao phủ mỏng

được tăng cứng bằng phương pháp hóa học được phát hiện là tạo ra độ cứng cao hơn trong khi giảm yêu cầu về độ dày tổng thể.

Gần đây, khi thiết bị di động trở nên mỏng hơn, lớp vỏ bọc bằng chất dẻo đã được đề xuất trên thị trường. Tương tự với lớp vỏ bọc bằng thủy tinh, lớp bọc bằng chất dẻo mới được đề xuất cần phải có độ bền cao để bảo vệ thiết bị chống hao mòn hàng ngày trong khi phải mỏng hơn, nhẹ hơn và hài hòa về thẩm mỹ. Ngoài ra, với mục đích cải thiện khả năng chống xước và mài mòn, lớp phủ trong suốt được tạo ra trên bề mặt lớp vỏ bọc chất dẻo này.

Các hợp chất và chế phẩm polyme có khả năng tạo ra màng trong suốt trên nền đã được bộc lộ trong các giải pháp đã biết.

Ngoài những giải pháp khác, EP 1411073 (Daikin Industries, Ltd.) bộc lộ chất biến đổi bề mặt chứa peflopolyete, là chất tạo thành màng đồng nhất, cụ thể là màng trong suốt trên bề mặt nền. Hợp chất chứa PFPE có nối đôi cacbon-cacbon và cp1 thể thu được bằng cách cho (A) triisoxyanat được điều chế bằng cách trime hóa diisoxyanat phản ứng với (B) các hợp chất chứa hydro hoạt động thể hiện kết hợp của ít nhất hai hợp chất như vậy và bao gồm (B-1) peflopolyete có một hydro hoạt động và (B-2) monome có hydro hoạt động và nối đôi cacbon-cacbon. Cụ thể hơn là thành phần (B) bao gồm: (B-1) peflopolyete có một hydro hoạt động, tức là, peflopolyete đơn chức được thể hiện bởi công thức:



trong đó Y và Z là nguyên tử flo hoặc nhóm triflometyl; (B-2) là monome có hydro hoạt động và nối đôi cacbon-cacbon, và (B-3) tùy chọn là hợp chất có nguyên tử hydro hoạt động, ví dụ nhóm hydroxyl hoạt động. Tài liệu patent này bộc lộ hỗn hợp của hợp chất chứa peflopolyete có thể bao gồm: phân tử hợp chất chứa peflopolyete không liên kết với thành phần (B-1), phân tử hợp chất chứa peflopolyete liên kết với một phân tử của thành phần (B-1), và/hoặc phân tử hợp chất chứa peflopolyete liên kết với hai phân tử của thành phần (B-1).

EP 1995260 (Daikin Industries, Ltd.) bộc lộ chế phẩm có thể đóng rắn bằng tia năng lượng cao chứa các thành phần như sau: (A) 100 phần khối lượng là acrylat đa chức; (B) 1-30 phần khối lượng là siloxan hữu cơ có liên kết chưa bão hòa béo;

(C) 1-100 phần khối lượng là oxit silic dạng keo; (D) 0,2-20 phần khối lượng là hợp chất flo có liên kết chưa bão hòa béo.

WO 2009/069974 (LG CHEM., Ltd.) bộc lộ chế phẩm phủ bao gồm chất kết dính chứa nhóm chức có thể đóng rắn bằng tia cực tím, hợp chất flo chứa nhóm chức có thể đóng rắn bằng tia cực tím, chất khơi mào quang hóa, và hạt cỡ nano.

WO 2017/108901 (Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A.) bộc lộ phương pháp tạo ra lớp phủ trong suốt trên ít nhất một bề mặt của nền được chọn từ chất dẻo, kim loại hoặc thủy tinh; phương pháp bao gồm công đoạn cho ít nhất một bề mặt của nền tiếp xúc với chế phẩm bao gồm ít nhất một polyme (pe)flopolyete bao gồm ít nhất một mạch (pe)flopolyoxyalkylen có hai đầu mạch, trong đó ít nhất một đầu mạch bao gồm ít nhất một bán phần chưa bão hòa và ít nhất một thành phần có thể đóng rắn bằng tia cực tím; và công đoạn đóng rắn chế phẩm đó.

Tuy nhiên, không tài liệu nào trong số các đơn sáng chế trên đây đưa ra gợi ý hoặc đề xuất để biến đổi thêm cấu tạo hóa học của polyme chứa PFPE, với kỳ vọng là cải thiện độ tan của chúng trong các dung môi đặc biệt như axeton, etyl axetat và metyletylaxeton.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mặc dù các polyme được mô tả trong EP 1411073 nêu trên được cho là tan trong một số dung môi hữu cơ, tính tan kém hoặc không tan của chúng trong các dung môi như axeton, etyl axetat và metyletylaxeton, vẫn giới hạn việc sử dụng chúng với vai trò chất phụ gia trong các chế phẩm để tạo lớp phủ trong suốt trên bề mặt nền chất dẻo.

Ngoài ra, vẫn có nhu cầu cung cấp các polyme (pe)flopolyete hòa tan chứa mạch (pe)flo hóa dài và có trọng lượng phân tử lớn.

Người nộp đơn đã đối mặt với vấn đề cung cấp các polyme (pe)flopolyete mới, tan trong dung môi thường được sử dụng để sản xuất chế phẩm để tạo lớp phủ trong suốt, cụ thể là axeton, etyl axetat và metyletylaxeton, và không ảnh hưởng đến các tính chất trong suốt của lớp phủ cuối cùng.

Do đó, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất đến polyme (pe)flopolyete [polyme (P)] bao gồm ít nhất một mạch (pe)flopolyoxyalkylen [mạch (Rpf)] có hai

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{\$} - \text{C} - \text{NH} \\
 | \\
 \text{R5} \\
 | \\
 \left[\begin{array}{cc}
 \text{O} & \text{O} \\
 \parallel & \parallel \\
 \text{N} & \text{N} \\
 | & | \\
 \text{R3} & \text{R4}
 \end{array} \right]_n \\
 | \quad | \\
 \text{R1} \quad \text{R2} \\
 | \quad | \\
 \text{NH} \quad \text{NH} \\
 | \quad | \\
 \text{O} \quad \text{O} \\
 \parallel \quad \parallel \\
 \text{\$} - \text{C} \quad \text{\$} - \text{C}
 \end{array}
 \quad (\text{B-1})$$

Bán phần E có công thức (E-I):

z là số nguyên từ 1 đến 15, (RU) là bán phần chưa bão hòa.

(I) cho ít nhất một hợp chất poli-isoxyanat [hợp chất (NCO)] tiếp xúc với ít nhất một hợp chất [hợp chất (U)] có công thức $H-[OCH(CH_3)CH_2]_z-RU$ trong đó RU là bán phần chưa bão hòa và z là số nguyên từ 1 đến 15, trong đó tỉ lệ giữa số đương lượng của hợp chất (NCO) và hợp chất (U) lớn hơn 1;

(II) cho hợp chất thu được từ công đoạn (I) tiếp xúc với ít nhất một polyme (pe)flopolyete [polyme (PFPE-OH)] bao gồm mạch (pe)flopolyoxyalkylen có hai đầu mạch, trong đó ít nhất một trong các đầu mạch bao gồm nhóm hydroxy, nhờ đó thu được polyme (P) như định nghĩa trên đây.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất chế phẩm [chế phẩm (C)] bao gồm ít nhất một polyme (P) như định nghĩa trên đây.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra lớp phủ trong suốt trên ít nhất một bề mặt của nền chất dẻo, phương pháp bao gồm: (i) cung cấp ít nhất một nền chất dẻo có ít nhất một bề mặt; (ii) cho ít nhất một bề mặt này tiếp xúc với polyme (P) hoặc với chế phẩm (C) như định nghĩa trên đây; và (iii) đóng rắn polyme (P) hoặc chế phẩm (C) lên ít nhất một bề mặt này.

Theo khía cạnh thứ năm, sáng chế đề xuất việc sử dụng chế phẩm (C) hoặc polyme (P) như định nghĩa trên đây, để tạo ra lớp phủ trong suốt trên ít nhất một bề mặt của nền chất dẻo.

Thuận lợi là lớp phủ thu được với chế phẩm (C) hoặc polyme (P) theo sáng chế tạo ra tính kỵ nước và kỵ dầu nổi bật, dễ làm sạch và các tính chất dễ loại bỏ vết bẩn, cũng như khả năng chống bám vân tay cho nền chất dẻo mà nó bao phủ.

Tất cả các tính chất này đều đặc biệt quan trọng khi nền chất dẻo được đặc biệt sử dụng làm lớp phủ bảo vệ cho màn hình cảm ứng của thiết bị điện tử cầm tay.

Mô tả các phương án

Để phục vụ cho phần mô tả này và các điểm yêu cầu bảo hộ:

- sử dụng dấu ngoặc đơn xung quanh biểu tượng hoặc số xác định các công thức, ví dụ như trong biểu thức như “polyme (P)”, v.v., chỉ nhằm mục đích phân biệt biểu tượng hoặc số này với phần còn lại và do đó, các dấu ngoặc đơn cũng có thể được bỏ qua;

- chữ viết tắt “PFPE” có nghĩa là “(pe)flopolyete” và, khi được sử dụng, có nghĩa là số ít hoặc số nhiều, tùy theo ngữ cảnh;

- thuật ngữ “(pe)flopolyete” chỉ polyete flo hóa toàn bộ hoặc một phần;

- các thuật ngữ “trong” và “trong suốt” được sử dụng như từ đồng nghĩa.

Ưu tiên hơn là, mạch (R_{pf}) là mạch có công thức

-(CFX)_{z1}O(R_f)(CFX')_{z2}-D-O-, trong đó:

z₁ và z₂, bằng hoặc khác nhau, bằng hoặc lớn hơn 1, ưu tiên hơn là từ 1 đến 10, ưu tiên hơn nữa là từ 1 đến 3;

X và X', bằng hoặc khác nhau, là -F hoặc -CF₃, với điều kiện là khi a và/hoặc b lớn hơn 1, X và X' là -F;

D là mạch alkylen hydro hóa có từ 1 đến 6 và ưu tiên hơn nữa là từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon, mạch alkyl này được thể tùy chọn với ít nhất một nhóm pefloalkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon;

(R_f) bao gồm, ưu tiên hơn là gồm, các đơn vị lặp R^o, các đơn vị lặp này được chọn độc lập từ nhóm bao gồm:

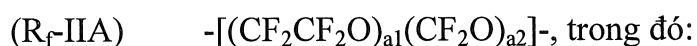
- (i) -CFXO-, trong đó X là F hoặc CF₃;
- (ii) -CFXCFXO-, trong đó X, giống hoặc khác nhau ở mỗi lần xuất hiện, là F hoặc CF₃, với điều kiện là ít nhất một trong số X là -F;
- (iii) -CF₂CF₂CW₂O-, trong đó mỗi W, bằng hoặc khác nhau, là F, Cl, H;
- (iv) -CF₂CF₂CF₂CF₂O-;
- (v) -(CF₂)_j-CFZ-O- trong đó j là số nguyên từ 0 đến 3 và Z là nhóm có công thức chung -O-R_(f-a)-T, trong đó R_(f-a) là flopolyoxyalken bao gồm số đơn vị lặp từ 0 đến 10, các đơn vị lặp này được chọn trong số: -CFXO-, -CF₂CFXO-, -CF₂CF₂CF₂O-, -CF₂CF₂CF₂CF₂O-, với mỗi X độc lập với nhau là F hoặc CF₃ và T là nhóm pefloalkyl C₁-C₃.

Ưu tiên hơn nữa là, D là -CH₂-.

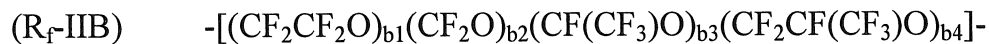
Ưu tiên hơn là, mạch (R_f) phù hợp với công thức: (R_f-I)-[(CFX¹O)_{g1}(CFX²CFX³O)_{g2}(CF₂CF₂CF₂O)_{g3}(CF₂CF₂CF₂CF₂O)_{g4}]-, trong đó:

- X¹ được chọn độc lập từ -F và -CF₃,
- X², X³, bằng hoặc khác nhau và mỗi lần xuất hiện, độc lập với nhau là -F, -CF₃, với điều kiện là ít nhất một X là -F;
- g₁, g₂, g₃, và g₄, bằng hoặc khác nhau, là các số nguyên độc lập ≥ 0, sao cho g₁+g₂+g₃+g₄ nằm trong phạm vi từ 2 đến 300, ưu tiên hơn là từ 2 đến 100; nếu ít nhất hai trong số g₁, g₂, g₃ và g₄ khác 0, số các đơn vị lặp khác nhau nói chung được phân bố thống kê dọc theo mạch.

Ưu tiên hơn nữa là, mạch (R_f) được chọn từ các mạch có công thức:

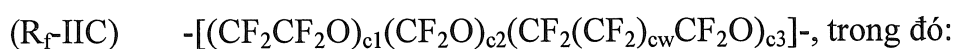


- a1 và a2 độc lập với nhau là số nguyên ≥ 0 sao cho trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 400 đến 10.000, ưu tiên hơn là 400 đến 5.000; cả a1 và a2 ưu tiên hơn là khác 0, với tỉ số a1/a2 ưu tiên hơn là từ 0,1 đến 10;



trong đó:

b1, b2, b3, b4, độc lập với nhau là số nguyên ≥ 0 sao cho trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong phạm vi từ 400 đến 10.000, ưu tiên hơn là 400 đến 5.000; ưu tiên hơn là b1 là 0, b2, b3, b4 > 0 , với tỉ số b4/(b2+b3) ≥ 1 ;

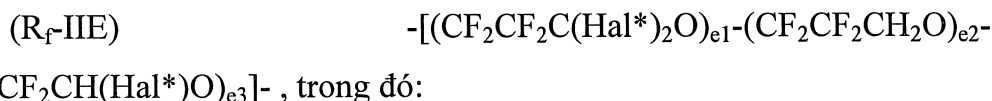


cw = 1 hoặc 2;

c1, c2, và c3 độc lập với nhau là số nguyên ≥ 0 được chọn sao cho trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong phạm vi từ 400 và 10.000, ưu tiên hơn là 400 đến 5.000; ưu tiên hơn là c1, c2 và c3 đều > 0 , với tỉ số c3/(c1+c2) nói chung thấp hơn 0,2;



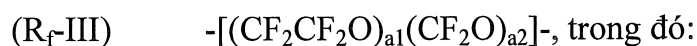
d là số nguyên > 0 sao cho trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong phạm vi từ 400 và 10.000, ưu tiên hơn là 400 đến 5.000;



- Hal*, giống hoặc khác nhau ở mỗi lần xuất hiện, là halogen được chọn từ nguyên tử flo và clo, ưu tiên hơn nguyên tử flo;

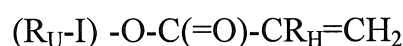
- e1, e2, và e3, bằng hoặc khác nhau, độc lập với nhau là số nguyên ≥ 0 sao cho tổng (e1+e2+e3) nằm trong khoảng từ 2 đến 300.

Ưu tiên hơn nữa là, mạch (R_f) phù hợp với công thức (R_f-III) dưới đây:



- a1, và a2 là số nguyên > 0 sao cho trọng lượng phân tử trung bình số nằm trong phạm vi từ 400 và 10.000, ưu tiên hơn là 400 đến 5.000, với tỉ số a1/a2 nói chung nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10, ưu tiên hơn nữa là 0,2 đến 5.

Ưu tiên hơn là, bán phần (R_U) được chọn từ nhóm bao gồm:

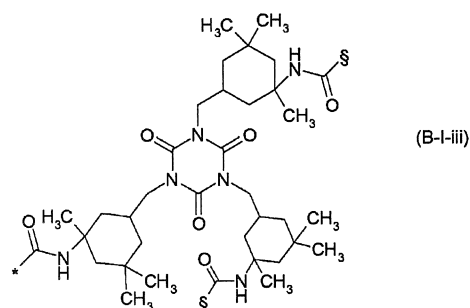
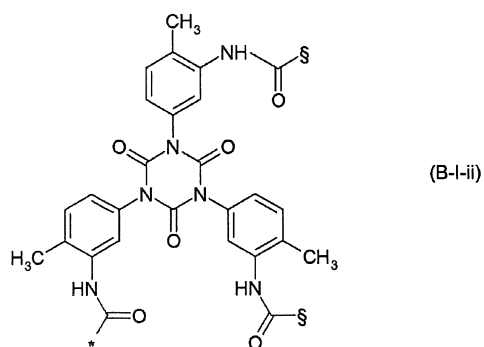
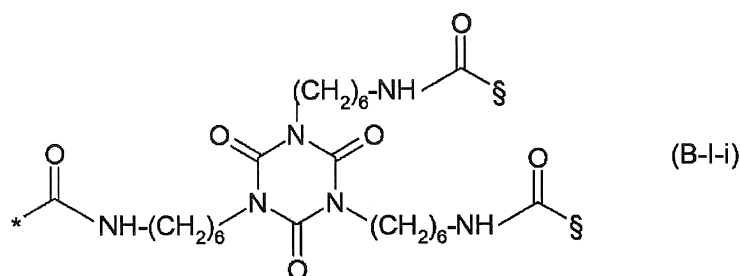


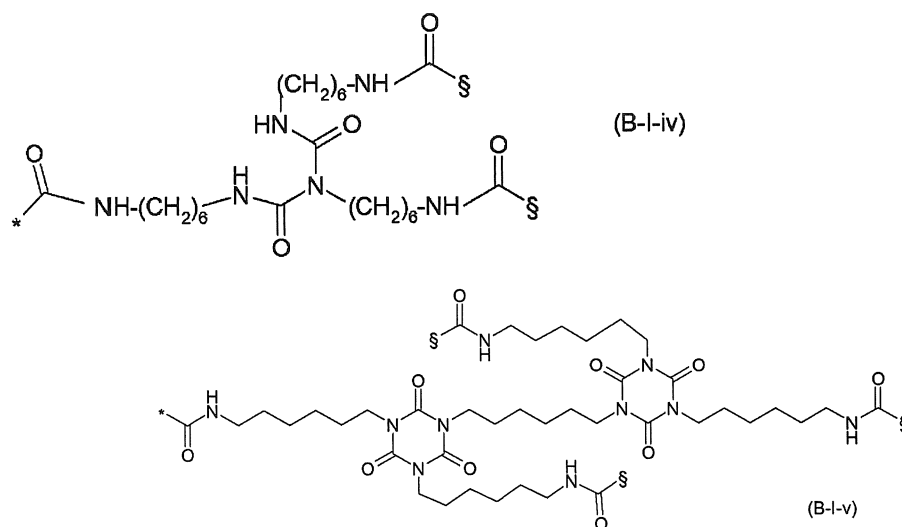
R_H là H hoặc nhóm alkyl C_1 - C_6 mạch thẳng hoặc mạch nhánh; ưu tiên hơn nữa là H hoặc nhóm alkyl C_1 - C_3 mạch thẳng hoặc mạch nhánh.

Thuận lợi là khi trong công thức (B-I) n bằng 1, nhóm (B) là nhóm hóa trị ba, tức là có khả năng tạo thành ít nhất ba liên kết hóa học, ưu tiên hơn là một với mạch (R_{pf}) và hai với một trong các nhóm của công thức (E-I). Tuy nhiên, khi trong công thức (B-I) n là số nguyên lớn hơn 1, chẳng hạn như từ 2 đến 4, nhóm (B) có hóa bốn hoặc cao hơn, tức là nó có khả năng tạo thành bốn liên kết hóa học hoặc nhiều hơn, ưu tiên hơn là một với mạch (R_{pf}) và ba hoặc nhiều hơn với một trong các nhóm của công thức (E-I).

Ưu tiên hơn là, R1, R2 và R5 giống nhau.

Theo phương án ưu tiên, nhóm (B) phù hợp với các công thức từ (B-I-i) đến (B-I-v):





trong đó:

biểu tượng (*) chỉ liên kết với mạch (R_{pf}) và mỗi biểu tượng (§) chỉ liên kết với nhóm có công thức (E-I).

Do đó, theo phương án ưu tiên, polyme (P) phù hợp với công thức (P-I):

(P-I) $T-(R_{pf})_t-B-[(E-I)]_t$, trong đó:

(R_{pf}), (B), (E-I) và t như định nghĩa trên đây và T là nhóm trung hòa được chọn từ: -H, -F, -Cl và nhóm pefloalkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon; hoặc nhóm có công thức (T-I):

(T-I) $-D^*-O-(B)-[(E-I)]_{t^*}$, trong đó:

B và (E-I) có nghĩa như đã định nghĩa trên đây,

D^* có nghĩa như đã định nghĩa trên đây đối với D, và

t^* có nghĩa như đã định nghĩa trên đây đối với t.

Rõ ràng là với chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế, thu được hợp chất (NCO) từ quá trình trime hóa hợp chất diisoxyanat. Như được sử dụng trong phần mô tả này và các điểm yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ “nhóm thu được từ quá trình trime hóa hợp chất diisoxyanat” chỉ nhóm thu được từ phản ứng của ba phân tử của cùng một hợp chất diisoxyanat, để tạo thành phân tử mạch thẳng hoặc mạch vòng chứa ít nhất ba nhóm isoxyanat.

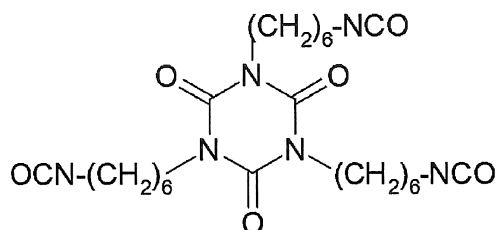
Ưu tiên hơn là, hợp chất (NCO) bao gồm ít nhất ba nhóm isoxyanat, ưu tiên hơn nữa là từ 3 đến 5 nhóm isoxyanat.

Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế sẽ hiểu rằng, khi các hợp chất diisoxyanat phản ứng với nhau để tạo thành hợp chất (NCO), phản ứng có thể tạo ra các hỗn hợp phân tử chứa ba, bốn nhóm isoxyanat hoặc nhiều hơn.

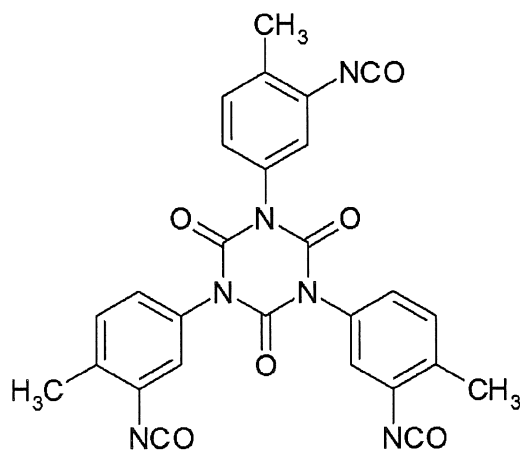
Ưu tiên hơn là, hợp chất diisoxyanat được chọn từ nhóm bao gồm, ưu tiên hơn nữa là gồm: hexametylen diisoxyanat (HDI); isophoron diisoxyanat (IPDI); xylylen diisoxyanat; xylylen diisoxyanat hydro hóa; các đồng phân của metylen-bis(cyclohexyl isoxyanat) [còn được gọi là MDI hydro hóa] và các hỗn hợp của chúng; các đồng phân của toluen diisoxyanat (TDI), chẳng hạn như 2,4-TDI và 2,6-TDI, và các hỗn hợp của chúng; các đồng phân của metylen diphenyl diisoxyanat (MDI) chẳng hạn như 2,2'-MDI, 2,4'-MDI và 4,4'-MDI và các hỗn hợp của chúng; toluidin diisoxyanat; và naphtalen diisoxyanat.

Ví dụ thích hợp về hợp chất (NCO) chứa ít nhất ba nhóm isoxyanat được thể hiện bằng công thức từ (I) đến (IV) sau đây:

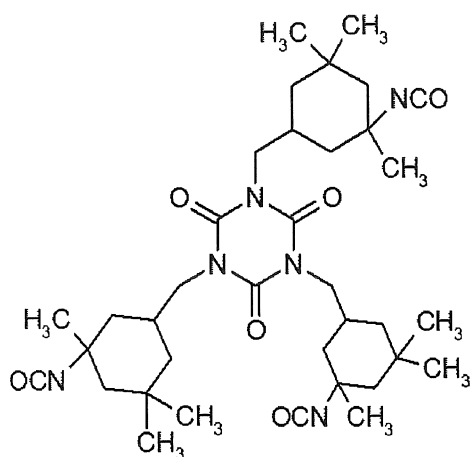
(I)



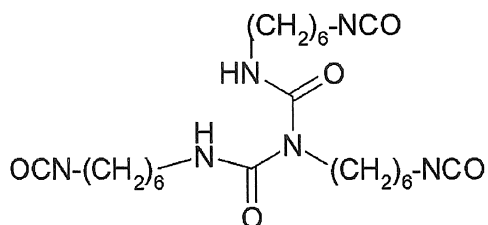
(II)



(III)

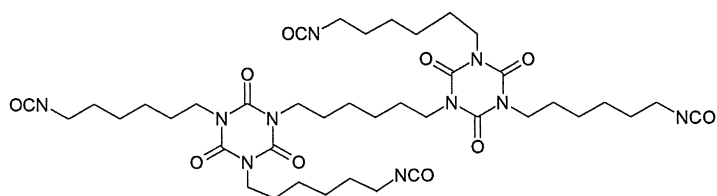


(IV)



Ví dụ thích hợp về hợp chất (NCO) chứa ít nhất bốn nhóm isoxyanat được thể hiện bởi công thức (V) sau đây:

(V)



Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế cũng sẽ hiểu rằng hợp chất (NCO) thích hợp có thể được điều chế ngay tại chỗ trước khi bắt đầu phản ứng polyme hóa hoặc có thể sử dụng sản phẩm đã có sẵn trên thị trường. Trong số các sản phẩm đó, các sản phẩm sau đây được sử dụng một cách thuận lợi: Vestanat® của Evonik, Desmodur® của Covestro, và tương tự.

Ưu tiên hơn là, tỉ lệ đương lượng giữa hợp chất (NCO) và hợp chất (U) nằm trong phạm vi từ 1,1 đến 2, ưu tiên hơn nữa là từ 1,2 đến 1,8.

Ưu tiên hơn là, công đoạn (I) được thực hiện có đun nóng, ưu tiên hơn nữa là từ khoảng 35°C đến khoảng 70°C.

Ưu tiên hơn là, polyme (PFPE-OH) bao gồm mạch (R_{pf}) như định nghĩa trên đây, có hai đầu mạch, trong đó ít nhất một đầu mạch mang một nhóm hydroxy.

Ưu tiên hơn là, số nhóm chức của polyme (PFPE-OH) ít nhất là 1,0 và tối đa đến 2,0. Số nhóm chức (functionality, F) có thể được tính toán, ví dụ, như được bộc lộ trong tài liệu sáng chế EP 1810987 A (SOLVAY SOLEXIS S.P.A.). Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế sẽ hiểu rằng khi hỗn hợp của polyme đơn chức và hai chức (PFPE-OH) được sử dụng, sản phẩm thu được bao gồm polyme (P-I*) phù hợp với công thức (P-I) trong đó T là nhóm trung hòa và polyme (P-I**) phù hợp với công thức (P-I) trong đó T là nhóm có công thức (T-I).

Đã thu được kết quả tốt trong phạm vi của sáng chế khi bắt đầu từ các polyme (pe)flopolyete thương phẩm của Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A. với tên thương mại là Fomblin® PFPE.

Ưu tiên hơn là, công đoạn (II) được thực hiện với sự hiện diện của dung môi flo hóa. Dung môi flo hóa ưu tiên là được chọn từ nhóm bao gồm: hydrocacbon flo hóa, hexafloxylen, clotriflo-toluen, triflotoluen, hexaflobenzen và các hỗn hợp của chúng.

Polyme (P) có thể được sử dụng nguyên trạng, tuy nhiên chế phẩm [chế phẩm (C_i)] bao gồm ít nhất một polyme (P) và ít nhất một dung môi được ưu tiên hơn.

Ưu tiên hơn là, chế phẩm (C_i) ở dạng dung dịch.

Ít nhất một dung môi này ưu tiên hơn là được chọn từ nhóm bao gồm: xeton ví dụ như metyletylxeton (MEK), metylisobutylxeton (MIBK); este ví dụ như etyl axetat, butyl axetat, isobutyl axetat; dung môi hữu cơ chứa trong phân tử một nhóm este-ete chẳng hạn như polyoxyetylen monoetyl-ete axetat, polyoxyetylen monobutylete axetat, polyoxy butylen mono-etyl-ete axetat, polyoxy-butylen monobutylete axetat, polyoxyetylen điaxetat, polyoxybutylen-điaxetat, 2-etoxy etylaxetat, etylenglycol điaxetat, butylenglycol điaxetat; và các hỗn hợp của chúng.

Đã thu được kết quả tốt bằng cách sử dụng etyl axetat, metyl-etyl-xeton và axeton.

Ưu tiên hơn là, chế phẩm (C_i) chứa polyme (P) với lượng từ 10 đến 90 % khối lượng, ưu tiên hơn nữa là từ 15 đến 50 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm (C_i).

Ưu tiên hơn là, chế phẩm (C_i) chứa ít nhất một dung môi với lượng từ 10 đến 90 % khối lượng, ưu tiên hơn nữa là từ 50 đến 85 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng chế phẩm (C_i).

Chế phẩm (C_i) được thêm một cách thuận lợi vào chế phẩm bao gồm ít nhất một thành phần có thể được đóng rắn bằng tia cực tím [chế phẩm (C^*)], để tạo thành chế phẩm [chế phẩm (C_F)] bao gồm ít nhất một polyme (P), ít nhất một dung môi như định nghĩa trên đây và ít nhất một thành phần có thể được đóng rắn bằng tia cực tím, sao cho lượng polyme (P) trong chế phẩm (C_F) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 8 % khối lượng, ưu tiên hơn nữa là từ 0,5 đến 5 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm (C_F).

Chế phẩm (C_F) theo sáng chế có thể được điều chế một cách thuận lợi bằng cách cho chế phẩm (C_i) như định nghĩa trên đây tiếp xúc với chế phẩm (C^*) như định nghĩa trên đây và trộn tùy ý.

Chế phẩm (C^*) có thể chứa các thành phần khác, chẳng hạn như chất liên kết ngang, chất độn trong suốt, chất khơi mào quang hóa, chất phụ gia dễ hóa hơi hoặc không hóa hơi, ví dụ như được chọn từ các chất kết dính, chất xúc tác, chất làm láng bề mặt, chất thấm ướt, chất chống tạo phễu, phẩm màu, chất không chế lưu biến, chất chống oxy hóa và/hoặc chất ổn định ánh sáng.

Tùy theo công dụng cuối cùng, ít nhất một trong số các thành phần khác được liệt kê trên đây có thể được thêm vào chế phẩm (C_F) nếu cần.

Chất liên kết ngang thích hợp bao gồm, ví dụ, chất liên kết ngang trans-este hóa, chất liên kết ngang nhựa amino, chẳng hạn như nhựa melamin-formaldehyt; chất liên kết ngang trisalkoxycarbonylaminotriazin, và tương tự.

Chất độn trong suốt thích hợp bao gồm, ví dụ, oxit silic, ưu tiên hơn nữa là oxit silic cỡ nano.

Mỗi thành phần bổ sung và chất phụ gia ưu tiên hơn là được sử dụng với lượng thông thường đã biết, chẳng hạn như, ví dụ, với lượng tối đa đến 8 % khối lượng, ưu tiên hơn nữa là từ 0,01 đến 5 % khối lượng tính trên tổng khối lượng chế phẩm (C).

Như được sử dụng trong phần mô tả này và các điểm yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ “chế phẩm (C)” bao gồm cả “chế phẩm (C_i)” lẫn “chế phẩm (C_F)”, trừ khi được nêu rõ khác.

Công đoạn (i) tiếp xúc có thể được thực hiện, ví dụ, ở nhiệt độ phòng. Có thể áp dụng các phương pháp tiếp xúc phức tạp hoặc trộn, đòi hỏi, ví dụ, sử dụng thiết bị lắc cơ học hoặc đun nóng.

Ưu tiên hơn là, công đoạn (i) được thực hiện bằng phương pháp thích hợp, bao gồm, ví dụ, phủ phun, phủ nhúng, cán, phủ quay, đúc và các phương pháp khác.

Chế phẩm (C_i) hoặc chế phẩm (C_F) có thể được phủ lên bề mặt của nền thích hợp để tạo thành lớp phủ trong (tức là trong suốt).

Nền chất dẻo thích hợp ưu tiên hơn là được chọn từ nhóm bao gồm, ưu tiên hơn là gồm: polyetylen terephtalat (PET), polycacbonat (PC), polyvinyl clorua (PVC), olefin dẻo nóng (TPO), polyuretan dẻo nóng (TPU), polypropylen (PP), acrylonitril butadien styren (ABS) và polyamit (PA).

Ưu tiên hơn là, màng thu được sau công đoạn phun có độ dày từ 5 đến 500 μm , ưu tiên hơn nữa là từ 10 đến 250 μm , và ưu tiên hơn nữa là từ 25 đến 175 μm .

Ưu tiên hơn là, công đoạn (ii) được thực hiện bằng cách đóng rắn bằng tia tử ngoại (UV) chế phẩm (C) trên ít nhất một bề mặt.

Điều kiện đóng rắn tùy thuộc vào các thành phần của chế phẩm (C) và bối cảnh mà quá trình phủ và đóng rắn được tiến hành.

Có thể sử dụng nguồn bức xạ bất kỳ. Quá trình bức xạ có thể được chuyên gia trong lĩnh vực của sáng chế điều chỉnh dưới dạng hàm số của chế phẩm (C) được sử dụng. Đã thu được kết quả tốt bằng cách áp dụng bức xạ từ 200 đến 750W. Ưu tiên hơn là, khi công đoạn đóng rắn được thực hiện bằng cách sử dụng tia cực tím, thời gian đóng rắn nằm trong khoảng từ 1 đến 50 giây, ưu tiên hơn nữa là từ 5 đến 30 giây.

Nếu nội dung của patent, đơn sáng chế và công bố sáng chế bất kỳ được kết hợp vào bản mô tả này bằng cách tham chiếu xung đột với bản mô tả này đến mức khiến một thuật ngữ trở nên không rõ ràng, phần mô tả này sẽ được ưu tiên áp dụng

Sau đây sáng chế sẽ được minh họa chi tiết hơn bằng các Ví dụ có trong phần thực nghiệm sau đây; các Ví dụ chỉ có tính minh họa và không thể được diễn dịch như giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phần thực nghiệm

Vật tư

- VESTANAT[®] HT 2500/100 (polyisoxyanat based bé gốc hexa-metylen diisoxyanat, hàm lượng NCO 23%) và VESTANAT[®] T 1890/100 (polyisoxyanat béo mạch vòng gốc isophoron diisoxyanat, hàm lượng NCO 17,3%) thu được từ Evonik;

- Flolink[®] AD1700 PFPE polyme do Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A. sản xuất;

- dibutyl-thiêc-dilaurat, metyletylketon, etylaxetat, axeton, propylen glycol monometyl ete, Darocure[®] 1173 (2-Hydroxy-2-metylpropio- phenon), 2,6-di-ter-butyl-4-metylphenol, poly(propylenglycol)acrylat và 2-hydroxyetylacrylat được mua từ Sigma Aldrich;

- hexafloxylen thu được từ Miteni S.P.A.;

- CN132, oligome diacrylat béo độ nhớt thấp, và SR339C (2-phenoxy-etyl acrylat), chất pha loãng phản ứng: thu được từ Arkema.

PET (poly etylen terephtalat) dạng tấm “DuPont Teijin FilmsTM” grade Melinex[®] ST504 (dày 175 μ m) được sử dụng làm nền chất dẻo để kết tụ màng.

Phương pháp

Xác định số nhóm chức trung bình

Số nhóm chức trung bình (F) của rượu PFPE được dùng làm nguyên liệu đầu, được định nghĩa bởi phương trình sau đây:

$$\text{số nhóm chức trung bình} = 2 \cdot E_f / (E_f + E_n) \text{ trong đó:}$$

E_f là số nhóm chức đầu mạch và

E_n số nhóm đầu mạch không có nhóm chức được xác định bằng kỹ thuật cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR và ¹⁹F-NMR theo các phương pháp đã biết, ví dụ như được bộc lộ trong patent US 5,919,614 với các biến đổi thích hợp.

Kỹ thuật phủ màng

Màng của các chế phẩm chứa PFPE có thể đóng rắn bằng tia cực tím được sản xuất bằng cách sử dụng thanh phủ quần màng ướt.

Đóng rắn màng

Lò điện có thông gió (nhiệt độ tối đa $T_{\max} = 300^{\circ}\text{C}$) được sử dụng để xử lý nhiệt cho màng mỏng.

Buồng tia cực tím (UV) “Helios Ital-Quartz” với đèn thủy ngân cao áp 800 W với phổ đầy đủ từ 180 nm đến ánh sáng khả kiến, bao gồm UVC, UVB và UVA được sử dụng để liên kết ngang màng dưới tác dụng của tia cực tím.

Kiểm nghiệm màng

Các góc tiếp xúc tĩnh được đo bằng cách sử dụng thiết bị phân tích hình dạng giọt (Drop Shape Analyzer) “Krüss DSA10” của Krüss GmbH, Germany, bằng cách cho ít nhất năm giọt lỏng trên mẫu, để có giá trị trung bình và độ lệch chuẩn.

Năng lượng tự do bề mặt được tính toán theo phương pháp FAWKES.

Tổng hợp 1 – điều chế polyme P1

Bình thủy tinh đáy tròn 250 ml có lắp máy khuấy cơ học, phễu nhỏ giọt và cột làm lạnh được nạp trong khí quyển trơ 40,0 g metyletylxeton (MEK), 6,0 g Vestanat® HT2500/LV; 0,10 g dung dịch 20% của dibutyl thiếc đilaurat (DBTDL) trong etylaxetat; $3,6 \cdot 10^{-3}$ g 2,6-đi-ter-butyl-4-metylphenol (BHT) và nhiệt độ được nâng lên đến 55°C .

Sau đó, 10,4 g poly(propylen glycol)acrylat ($MW = 475$) được nhỏ giọt vào bình và hỗn hợp phản ứng được khuấy trong hai giờ.

40,0 g hexafloroxilen (HFX) và 20,0 g rượu peflopolyete phù hợp với công thức: $X\text{-CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{a1}(\text{CF}_2\text{O})_{a2}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (MW trung bình $= 2358$; $a1/a2 = 1,14$; $X = \text{-F}$ hoặc $\text{-CH}_2\text{OH}$ với tỉ lệ sao cho $F = 1,29$) được thêm vào bình phản ứng và hỗn hợp được khuấy trong khoảng 6 giờ. Mức độ chuyển hóa được theo dõi bằng cả hai phương pháp phân tích FTIR, bằng cách theo dõi sự biến mất của dải hấp thụ isoxyanat 2250 cm^{-1} , và phân tích ^{19}F NMR bằng cách quan sát sự dịch chuyển của $\text{-CF}_2\text{-}$ đầu cuối ban đầu từ $-81,3$ và $-83,3\text{ ppm}$ (khi liên kết với nhóm $\text{-CH}_2\text{OH}$) sang $-77,5$ và $-79,5\text{ ppm}$ khi liên kết với bán phần $\text{-CH}_2\text{OC(O)NH-}$.

Các dung môi sau đó được chưng cất trong chân không (ở $10\text{-}1\text{ mbar}$ và 60°C) và 34,2 g polyme P1 được cô lập (hiệu suất phản ứng là 94%).

Tổng hợp 2 – điều chế polyme P2

Bình thủy tinh đáy tròn 250 ml có lắp máy khuấy cơ học, phễu nhỏ giọt và cột làm lạnh được nạp trong khí quyển trơ 45,0 g metyletylxeton (MEK), 8,4g Vestanat® T 1890/100; 0,11g dung dịch 20% của dibutyl thiếc đilaurat (DBTDL) trong etylaxetat, $4 \cdot 10^{-3}$ g 2,6-di-ter-butyl-4-metylphenol (BHT) và nhiệt độ được nâng lên đến 55°C.

Sau đó, 11,0 g poly(propylen glycol) acrylat (MW= 475) được nhỏ giọt vào bình và hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 3 giờ.

Sau đó 45,0 g hexafloxylen (HFX) và 20 g rượu peflopolyete phù hợp với công thức: $X-CF_2O(CF_2CF_2O)_{a1}(CF_2O)_{a2}CF_2CH_2OH$ (MW trung bình=2155; $a1/a2=1,25$; $X=-F$ hoặc $-CH_2OH$ với tỉ lệ sao cho $F=1,25$) được thêm vào bình phản ứng và hỗn hợp được khuấy trong khoảng 8 giờ. Mức độ chuyển hóa được theo dõi bằng cả hai phương pháp phân tích FTIR, bằng cách theo dõi sự biến mất của dải hấp thụ isoxyanat 2250 cm^{-1} , và phân tích ^{19}F NMR bằng cách quan sát sự dịch chuyển của $-CF_2-$ đầu cuối ban đầu từ -81,3 và -83,3ppm (khi liên kết với nhóm $-CH_2OH$) sang -77,5 và -79,5 ppm khi liên kết với bán phần $-CH_2OC(O)NH-$.

Sau đó các dung môi được chưng cất trong chân không (ở 10^{-1} mbar và 60°C) và 38,3 g polyme P2 được cô lập (hiệu suất của phản ứng là 97%).

Tổng hợp 3 – điều chế polyme P3

Bình thủy tinh đáy tròn 250 ml có lắp máy khuấy cơ học, phễu nhỏ giọt và cột làm lạnh được nạp trong khí quyển trơ 40,0 g metyletylxeton (MEK), 5,0g Vestanat® HT2500/LV; 0,086 g dung dịch 20% của dibutyl thiếc đilaurat (DBTDL) trong etylaxetat; $3,3 \cdot 10^{-3}$ g 2,6-di-ter-butyl-4-metylphenol (BHT) và nhiệt độ được nâng lên đến 55°C.

Sau đó, 8,6 g poly(propylen glycol) acrylat (MW = 475) được nhỏ giọt vào bình và hỗn hợp phản ứng được khuấy trong hai giờ.

Sau đó 40,0 g hexafloxylen (HFX) và 20,0 g rượu peflopolyete có công thức: $CF_3O(CF_2CF_2O)_{a1}(CF_2O)_{a2}CF_2CH_2OH$ (MW trung bình=2206; $a1/a2=1,2$) được thêm vào bình phản ứng và hỗn hợp được khuấy trong khoảng 6 giờ. Mức độ chuyển hóa được theo dõi bằng cả hai phương pháp phân tích FTIR, bằng cách theo

đổi sự biến mất của dải hấp thụ isoxyanat 2250 cm^{-1} , và phân tích ^{19}F NMR bằng cách quan sát sự dịch chuyển của $-\text{CF}_2-$ đầu cuối ban đầu từ $-81,3$ và $-83,3\text{ppm}$ (khi liên kết với nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$) sang $-77,5$ và $-79,5\text{ ppm}$ khi liên kết với bán phần $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NH}-$.

Sau đó các dung môi được chưng cất trong chân không (10^{-1} mbar , 60°C) và $32,4\text{ g}$ polyme P3 được cô lập (hiệu suất của phản ứng là 96%).

Tổng hợp So sánh 4: điều chế polyme C-P1

Bình thủy tinh đáy tròn 250 ml có lắp máy khuấy cơ học, phễu nhỏ giọt và cột làm lạnh được nạp trong khí quyển trơ $35,0\text{ g}$ of metyletylxeton (MEK), $6,0\text{ g}$ Vestanat® HT2500/LV; $0,10\text{ g}$ dung dịch 20% của dibutyl thiếc đilaurat (DBTDL) trong etylaxetat; $3 \cdot 10^{-3}\text{ g}$ 2,6-di-ter-butyl-4-metylphenol (BHT) và nhiệt độ được nâng lên đến 55°C .

Sau đó, $2,5\text{ g}$ 2-hydroxyetylacrylat ($\text{MW} = 116$) được nhỏ giọt vào bình và hỗn hợp phản ứng được khuấy trong hai giờ.

Sau đó $30,0\text{ g}$ hexafloxylen (HFX) và $20,0\text{ g}$ rượu peflopolyete phù hợp với công thức: $\text{X}-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{a1}(\text{CF}_2\text{O})_{a2}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (MW trung bình $=2358$; $a1/a2=1,14$; $\text{X}=-\text{F}$ hoặc $-\text{CH}_2\text{OH}$ với tỉ lệ sao cho $\text{F}=1,29$) được thêm vào bình phản ứng và hỗn hợp được khuấy trong khoảng 6 giờ. Mức độ chuyển hóa được theo dõi bằng cả hai phương pháp phân tích FTIR, bằng cách theo dõi sự biến mất của dải hấp thụ isoxyanat 2250 cm^{-1} , và phân tích ^{19}F NMR bằng cách quan sát sự dịch chuyển của $-\text{CF}_2-$ đầu cuối ban đầu từ $-81,3$ và $-83,3\text{ppm}$ (khi liên kết với nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$) sang $-77,5$ và $-79,5\text{ ppm}$ khi liên kết với bán phần $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NH}-$.

Sau đó các dung môi được chưng cất trong chân không (10^{-1} mbar , 70°C) và $26,1\text{ g}$ polyme C-P1 được cô lập, được xem là đại diện của nội dung được patent EP 1411073 đưa ra như đã nêu trong phần tình trạng kỹ thuật của sáng chế.

Ví dụ 1 – KIỂM TRA ĐỘ TAN

Từng polymer P1, P2, P3 được điều chế như đã mô tả trong Tổng hợp từ 1 đến 3 và polyme C-P1(*) được điều chế như đã mô tả trong Tổng hợp So sánh 4, được thêm vào các dung môi hydro hóa sao cho hàm lượng polyme cuối cùng bằng 20% (khối lượng/khối lượng). Các hỗn hợp thu được được phân tán bằng cách

khuấy từ. Sau đó từng hỗn hợp được quan sát bằng mắt sau khi khuấy và sau 4 tuần để ở nhiệt độ phòng.

Kết quả được trình bày trong Bảng 1 sau đây.

Độ tan được đánh giá như sau:

LS = Dung dịch trong suốt (limpid solution)

SO = Hơi đục (Slightly Opalescent)

NS = Không tan (Not Soluble), hỗn hợp tách thành hai pha.

Bảng 1

	P1		P2		C-P1(*)	
	Sau khi khuấy	Sau 4 tuần	Sau khi khuấy	Sau 4 tuần	Sau khi khuấy	Sau 4 tuần
Axeton	LS	LS	LS	LS	NS	NS
MEK	LS	LS	LS	LS	NS	NS
Etylaxetat	LS	LS	LS	LS	NS	NS

(*) so sánh

MEK = metyl etyl xeton

Điều chế các chế phẩm

Công đoạn (A)

Bình thủy tinh tối 25 ml có lắp máy khuấy cơ được nạp 9 g oligome diacrylat béo độ nhớt thấp (CN132), 3 g 2-phenoxyetyl acrylat và 1,2 g propylen glycol monometyl ete. Sau đó, 0,2 g 2-hydroxy-2-metylpropiophenon được thêm vào có khuấy trong 30 phút, do đó thu được mẫu trắng (blanc) [chế phẩm B(*)], không chứa thành phần flo hóa.

Công đoạn (B)

Từng polyme P1, P2, P3 và Flolink® AD1700 thương phẩm được hòa tan trong các dung môi hữu cơ, thu được các dung dịch tương ứng S1, S2, S3 và SF(*) với hàm lượng khô bằng 20% khối lượng. Để điều chế các dung dịch S1, S2 và

SF(*) metyl etyl xeton được sử dụng, trong khi axeton được sử dụng cho dung dịch S3.

Công đoạn (C)

Bình thủy tinh tối 25 ml có lắp máy khuấy cơ được nạp 9 g oligome diacrylat béo độ nhớt thấp (CN132), 3 g 2-phenoxyetyl acrylat và 1,2 g propylen glycol monometyl ete. Sau đó 1,2 g của từng dung dịch polyme S1, S2, S3 và SF(*) được điều chế như đã mô tả trong Phương pháp (B) được thêm vào có khuấy, và 0,2 g 2-hydroxy-2-metylpropiophenon được thêm vào có khuấy trong 30 phút.

Thu được bốn chế phẩm F1, F2, F3 và FF(*) lần lượt từ các dung dịch polyme S1, S2, S3 và SF(*).

Điều chế màng

Từng chế phẩm B(*), F1, F2, F3 và FF(*) được đúc trên nền PET.

Màng mới được điều chế được đặt trong lò trong 3 phút ở 90°C để hóa hơi dung môi. Sau đó, các màng được đặt trong vật chứa bằng thép không gỉ có đỉnh được chế tạo bằng thạch anh và được nối với đường khí nitơ. Sau 30 giây đuổi khí bằng nitơ, quá trình đóng rắn các mẫu được tiến hành trong 7 giây dưới tia cực tím, trong đó duy trì thông lượng khí nitơ trong vật chứa.

Thu được năm màng được đặt tên BLANC(*), FILM1, FILM2, FILM3 và FILMF(*) từ các chế phẩm tương ứng.

FILMF(*) không trong suốt và không đồng nhất, do đó không thích hợp để điều chế màng theo sáng chế. Do đó không tiến hành đo thêm các tính chất của màng này.

Ví dụ 2 – Đo các tính chất bề mặt

Việc đo góc tiếp xúc bề mặt đối với nước và n-hexadecan được tiến hành với từng màng BLANC(*), FILM1, FILM2 và FILM3, bằng cách đặt ít nhất năm giọt lỏng trên mẫu.

Kết quả trung bình được trình bày trên Bảng 2 sau đây:

Bảng 2

Màng	SCA đối với nước (°)	SCA đối với n- hexadecan (°)	Năng lượng tự do bề mặt (SFE) ở 20°C (mN/m)	Phân bố phân tán của SFE (mN/m)	Phân bố phân cực của SFE (mN/m)
BLANC(*)	68	39	37,24	21,66	15,58
FILM1	115	69	13,18	12,85	0,32
FILM2	105	66	15,58	13,69	1,89
FILM3	107	64	15,56	14,34	1,22

[01] (*) so sánh

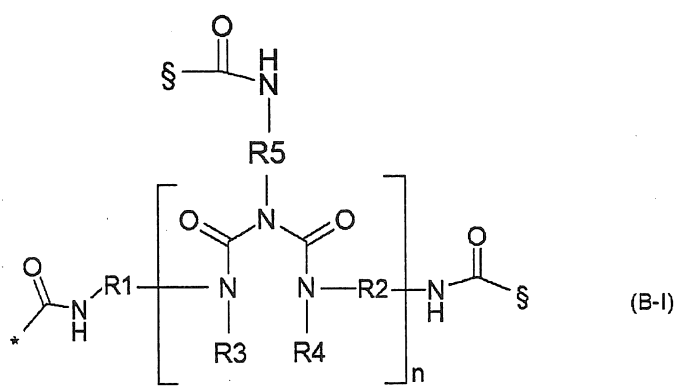
SCA = góc tiếp xúc tĩnh

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Polyme (pe)flopolyete [polyme (P)] bao gồm ít nhất một mạch (pe)flopolyoxyalkylen [mạch (R_{pf})] có hai đầu mạch, trong đó ít nhất một trong các đầu mạch mang ít nhất một nhóm có công thức $-B-(E)_t$, trong đó:

t là số nguyên bằng hoặc lớn hơn 2, ưu tiên hơn là từ 2 đến 5, ưu tiên hơn nữa là từ 2 đến 3;

B là nhóm phù hợp với công thức (B-I):

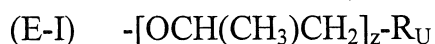


trong đó R_1 , R_2 và R_5 , giống hoặc khác nhau, là nhóm béo mạch thẳng hoặc mạch vòng có 6 nguyên tử cacbon, được thể tùy chọn với một hoặc nhiều nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm thơm có 6 thành phần, được thể tùy chọn với một hoặc nhiều nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon,

R_3 và R_4 mỗi nhóm là nguyên tử hydro hoặc cùng nhau tạo thành nhóm có công thức $-C(=O)-$,

n là số nguyên từ 1 đến 4, ưu tiên hơn là từ 1 đến 2,

ký hiệu (*) chỉ liên kết với mạch (R_{pf}), và mỗi ký hiệu (§) chỉ liên kết với bán phần E ; và E là bán phần có công thức (E-I):



trong đó

z là số nguyên từ 1 đến 15,

(R_U) là bán phần chưa bão hòa được chọn từ nhóm bao gồm:

(RU-I) $-O-C(=O)-CRH=CH_2$

(RU-II) $-O-C(=O)-NH-CO-CRH=CH_2$, trong đó:

R_H là H hoặc nhóm alkyl C_1-C_6 mạch thẳng hoặc mạch nhánh; ưu tiên hơn nữa là H hoặc nhóm alkyl C_1-C_3 mạch thẳng hoặc mạch nhánh.

2. Polyme (P) theo điểm 1, trong đó mạch (Rp_f) là mạch có công thức

$-(CFX)_{z1}O(R_f)(CFX')_{z2}-D-O-$, trong đó

$z1$ và $z2$, giống hoặc khác nhau, bằng hoặc lớn hơn 1, ưu tiên hơn là từ 1 đến 10, ưu tiên hơn nữa là từ 1 đến 3;

X và X', giống hoặc khác nhau, là -F hoặc $-CF_3$,

với điều kiện là khi a và/hoặc b lớn hơn 1, X và X' là -F;

D là mạch alkylen hydro hóa có từ 1 đến 6 và ưu tiên hơn nữa là từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon, mạch alkyl này được thể tùy chọn với ít nhất một nhóm pefloalkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon;

(R_f) gồm, ưu tiên hơn là bao gồm, các đơn vị lặp R° , các đơn vị lặp được chọn độc lập từ nhóm bao gồm:

(i) $-CFXO-$, trong đó X là F hoặc CF_3 ;

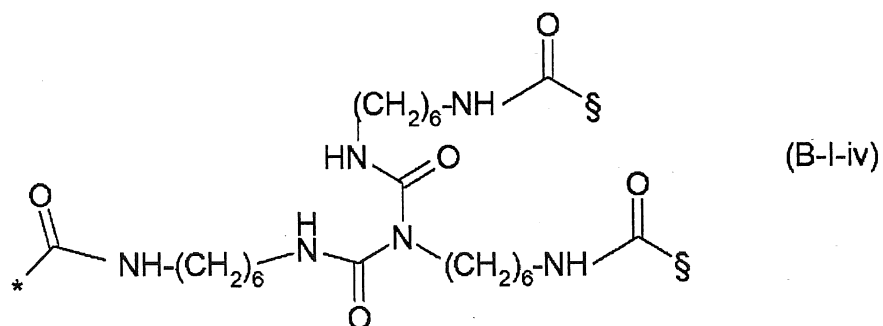
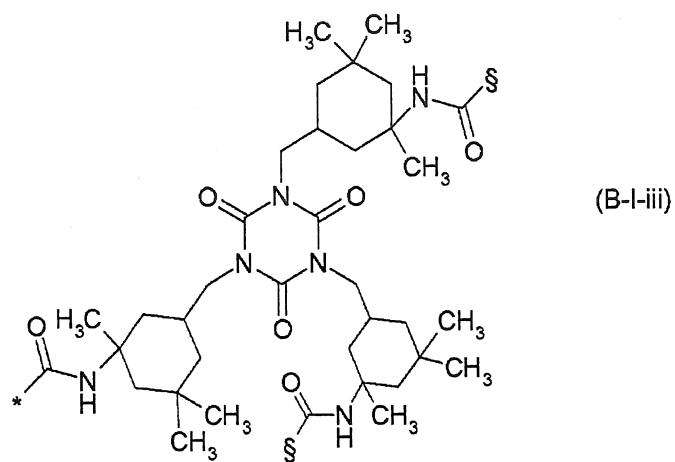
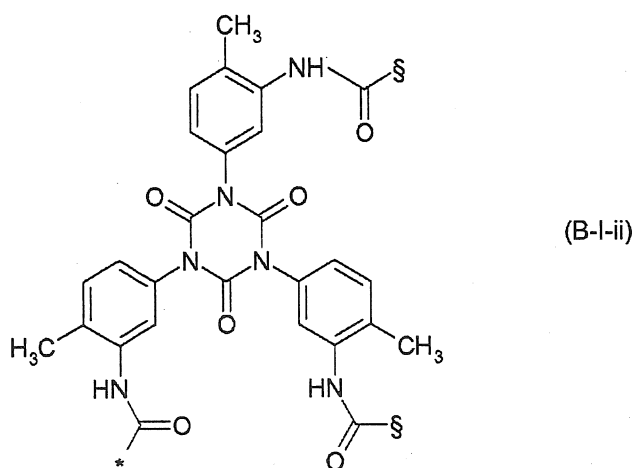
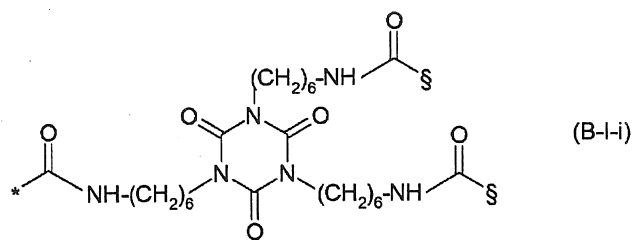
(ii) $-CFXCFXO-$, trong đó X, giống hoặc khác nhau ở mỗi lần xuất hiện, là F hoặc CF_3 , với điều kiện là ít nhất một trong số X là -F;

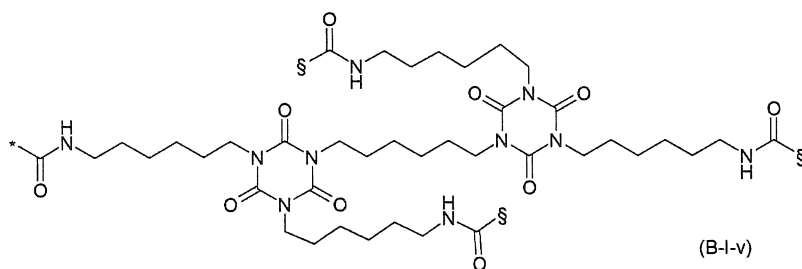
(iii) $-CF_2CF_2CW_2O-$, trong đó mỗi W, giống hoặc khác nhau, là F, Cl, H;

(iv) $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$;

(v) $-(CF_2)_j-CFZ-O-$ trong đó j là số nguyên từ 0 đến 3 và Z là nhóm có công thức chung $-O-R_{(f-a)}-T$, trong đó $R_{(f-a)}$ là mạch flopolyoxyalken bao gồm số đơn vị lặp từ 0 đến 10, các đơn vị lặp này được chọn từ các nhóm sau đây: $-CFXO-$, $-CF_2CFXO-$, $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$, với mỗi X độc lập với nhau là F hoặc CF_3 và T là nhóm pefloalkyl C_1-C_3 .

3. Polyme (P) theo điểm 1, trong đó nhóm (B) phù hợp với các công thức từ (B-I i) đến (B-I-v):





trong đó

biểu tượng (*) chỉ liên kết với mạch (R_{pf}) và mỗi biểu tượng (§) chỉ liên kết với nhóm có công thức (E-I).

4. Polyme (P) theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó polyme (P) phù hợp với công thức (P-I):

(P-I) $T-(R_{pf})-B-[(E-I)]_t$, trong đó

(R_{pf}), (B), (E-I) và t được định nghĩa trên đây và T là nhóm trung hòa được chọn từ: -H, -F, -Cl và nhóm pefloalkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon; hoặc nhóm có công thức (T-I):

(T-I) $-D^*-O-(B)-[(E-I)]_{t^*}$, trong đó:

B và (E-I) có nghĩa như được định nghĩa trong điểm 1,

D^* có nghĩa như được định nghĩa cho D trong điểm 2, và

t^* có nghĩa như được định nghĩa cho t trong điểm 1.

5. Quy trình tổng hợp polyme (P) như được định nghĩa trong điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, quy trình bao gồm các công đoạn:

(I) cho ít nhất một hợp chất poli-isocyanat [hợp chất (NCO)] tiếp xúc với ít nhất một hợp chất [hợp chất (U)] có công thức $H-[OCH(CH_3)CH_2]_z-R_U$, trong đó:

R_U là bán phần chưa bão hòa, được chọn từ nhóm bao gồm:

(RU-I) $-O-C(=O)-CRH=CH_2$

(RU-II) $-O-C(=O)-NH-CO-CRH=CH_2$, trong đó:

R_H là H hoặc nhóm alkyl C_1-C_6 mạch thẳng hoặc mạch nhánh; ưu tiên hơn nữa là H hoặc nhóm alkyl C_1-C_3 mạch thẳng hoặc mạch nhánh;

và z là số nguyên từ 1 đến 15, trong đó tỉ số giữa số đương lượng của hợp chất (NCO) và hợp chất (U) lớn hơn 1;

(II) cho hợp chất thu được ở công đoạn (I) tiếp xúc với ít nhất một polyme (pe)flopolyete [polyme (PFPE-OH)] bao gồm mạch (pe)flopolyoxyalkylen có hai đầu

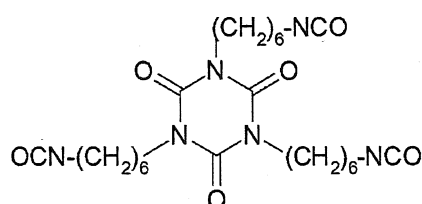
mạch, trong đó ít nhất một trong hai đầu mạch bao gồm nhóm hydroxy, nhờ đó thu được polyme (P).

6. Quy trình theo điểm 5, trong đó thu được hợp chất (NCO) từ phản ứng của ít nhất ba phân tử của cùng hợp chất diisoxyanat, chúng phản ứng với nhau để tạo thành phân tử mạch thẳng hoặc mạch vòng bao gồm ít nhất ba nhóm isoxyanat; hợp chất diisoxyanat này ưu tiên hơn là được chọn từ nhóm bao gồm, ưu tiên hơn nữa là gồm: hexametylen diisoxyanat (HDI); isophoron diisoxyanat (IPDI); xylylen diisoxyanat; xylylen diisoxyanat hydro hóa; các đồng phân của metylen-bis(cyclohexyl isoxyanat) [còn được gọi là MDI hydro hóa] và các hỗn hợp của chúng; các đồng phân của toluen diisoxyanat (TDI), chẳng hạn như 2,4-TDI và 2,6-TDI, và các hỗn hợp của chúng; các đồng phân của metylen diphenyl diisoxyanat (MDI) chẳng hạn như 2,2'-MDI, 2,4'-MDI và 4,4'-MDI và các hỗn hợp của chúng; toluidin diisoxyanat; và naphtalen diisoxyanat.

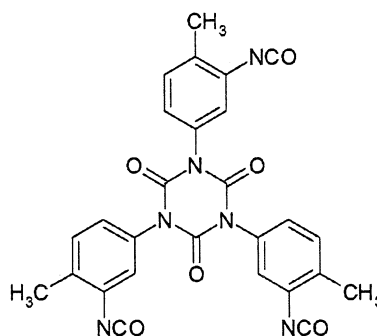
7. Quy trình theo điểm 6, trong đó hợp chất (NCO) bao gồm ít nhất ba nhóm isoxyanat, ưu tiên hơn nữa là 3 hoặc 4 nhóm isoxyanat.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, trong đó hợp chất (NCO) bao gồm ba nhóm isoxyanat được thể hiện bởi các công thức từ (I) đến (IV):

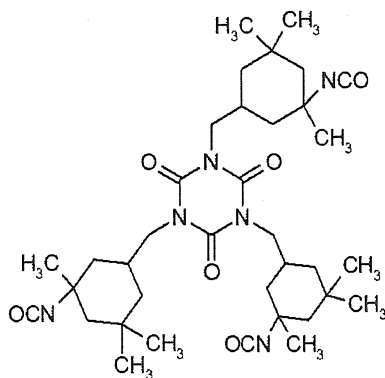
(I)



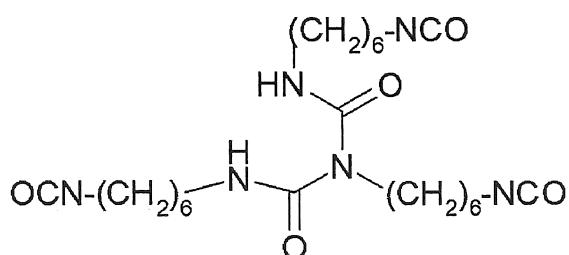
(II)



(III)

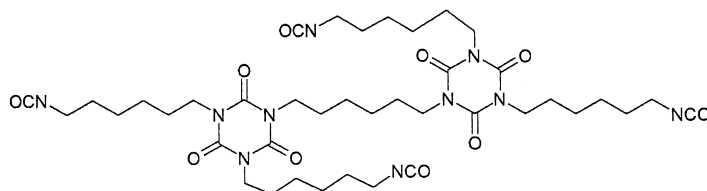


(IV)



và trong đó hợp chất (NCO) bao gồm bốn nhóm isoxyanat được thể hiện bởi công thức (V):

(V)



9. Quy trình theo điểm 5, trong đó tỉ lệ đương lượng giữa hợp chất (NCO) và hợp chất (U) là từ 1,1 đến 2, ưu tiên hơn là từ 1,2 đến 1,8.

10. Quy trình theo điểm 5, trong đó công đoạn (II) được thực hiện với sự hiện diện của dung môi flo hóa, ưu tiên hơn là được chọn từ nhóm bao gồm: hydrocacbon flo hóa, hexafloxylen, clotriflo-toluen, triflotoluen, hexaflobenzen và các hỗn hợp của chúng.

11. Chế phẩm [chế phẩm (C)] bao gồm ít nhất một polyme (P) như được định nghĩa trong điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 và ít nhất một dung môi, dung môi này ưu tiên hơn là được chọn từ nhóm bao gồm: các xeton như metyletylxeton (MEK),

metylisobutylxeton (MIBK); các este như etyl axetat, butyl axetat, isobutyl axetat; các dung môi hữu cơ chứa trong phân tử nhóm este-ete như polyoxyetylen monoetyl-ete axetat, polyoxyetylen monobutylete axetat, polyoxy butylen mono-etyl-ete axetat, polyoxy-butylen monobutylete axetat, polyoxyetylen điaxetat, polyoxybutylen-điaxetat, 2-etoxy etylaxetat, etylenglycol điaxetat, butylenglycol điaxetat; và các hỗn hợp của chúng.

12. Chế phẩm (C) theo điểm 11, chế phẩm (C) có thêm ít nhất một thành phần có thể đóng rắn bằng tia cực tím (UV), sao cho lượng polyme (P) trong chế phẩm (C) là từ 0,01 đến 8 % khối lượng, ưu tiên hơn là từ 0,5 đến 5 % khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm (C).

13. Phương pháp tạo ra lớp phủ trong suốt trên ít nhất một bề mặt của nền chất dẻo, phương pháp bao gồm:

(i) cung cấp ít nhất một nền chất dẻo có ít nhất một bề mặt, nền chất dẻo này ưu tiên hơn là được chọn từ nhóm bao gồm, ưu tiên hơn là gồm: polyetylen terephtalat (PET), polycacbonat (PC), polyvinyl clorua (PVC), olefin dẻo nóng (olefin dẻo nóng, TPO), polyuretan dẻo nóng (polyuretan dẻo nóng, TPU), polypropylen (PP), acrylonitril butadien styren (ABS) và polyamit (PA);

(ii) cho ít nhất một bề mặt này tiếp xúc với polyme (P) như được định nghĩa trong điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 hoặc với chế phẩm (C) như được định nghĩa trong điểm 11 hoặc 12; và

(iii) đóng rắn polyme (P) hoặc chế phẩm (C) lên ít nhất một bề mặt này.