



(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)



1-0043175

(51)⁷ C09D 5/16; C09D 133/06; C09D 5/00

(13) B

(21) 1-2019-04392

(22) 12/01/2018

(86) PCT/EP2018/050711 12/01/2018

(87) WO 2018/134124 A1 26/07/2018

(30) 17151859.0 17/01/2017 EP

(45) 25/02/2025 443

(43) 25/12/2019 381A

(73) AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V. (NL)

Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, the Netherlands

(72) MOORE, David (GB); SCHEIM, Uwe (DE); REYNOLDS, Kevin John (GB);
PARRY, Alison Louise (GB); DUNFORD, Graeme (GB); PRICE, Clayton (GB);
HEATH, Robin Alexander (GB).

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

(54) CHẾ PHẨM PHỦ GIẢI PHÓNG HÀ BÁM, NỀN ĐƯỢC PHỦ CHẾ PHẨM PHỦ
NÀY, VÀ QUY TRÌNH KIỂM SOÁT HÀ BÁM SỬ DỤNG CHẾ PHẨM PHỦ
NÀY

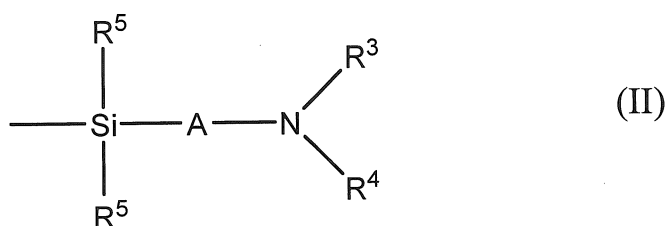
(21) 1-2019-04392

(57) Sáng chế liên quan đến chế phẩm phủ giải phóng hà bám dạng lỏng không chứa nước để chống hà bám lên vật thể nhân tạo bao gồm

i) polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm bao gồm các đơn vị lặp có công thức (I)



và ít nhất một nhóm cuối mạch hoặc nhóm phụ có công thức (II)



và

ii) ít nhất một chất diệt sinh vật biển hoặc thành phần không hóa hơi bao gồm các đơn vị được chọn từ các nhóm hydrocacbyl, heterocacbyl, halocacbyl, ete, este, amit, xeton, siloxan, uretan hoặc ure.

Sáng chế còn liên quan đến nền được phủ với chế phẩm phủ đó và quy trình kiểm soát hà bám cho vật thể nhân tạo sử dụng chế phẩm phủ đó.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm phủ giải phóng hà bám dạng lỏng không chứa nước để kiểm soát hà bám lên vật thể nhân tạo, đến nền được phủ chế phẩm phủ, và quy trình sử dụng chế phẩm phủ để kiểm soát hà bám lên vật thể nhân tạo.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các công trình nhân tạo như thân tàu thuyền, phao, dàn khoan, thiết bị ụ tàu khô, dàn sản xuất dầu, thiết bị nuôi trồng thủy sản và lưới và đường ống được nhúng chìm trong nước, hoặc có nước chảy qua, dễ bị bám hoặc đóng cặn bởi sinh vật nước như các loại tảo xanh và tảo nâu, trai, xà cừ và tương tự. Các công trình này thường bằng kim loại, nhưng cũng có thể có các vật liệu kết cấu khác như bê tông, chất dẻo gia cố bằng sợi thủy tinh gỗ. Hà bám gây phiền phức cho thân tàu thuyền vì nó làm tăng lực cản ma sát trong quá trình di chuyển qua nước, hậu quả là giảm tốc độ và tăng tiêu thụ nhiên liệu. Đó cũng là mối gây thiệt hại đối với các công trình tĩnh như chân dàn khoan hoặc dàn sản xuất dầu khí, dàn khoan tĩnh chế và bảo quản, trước tiên là vì lực cản trở của các lớp hà bám dày đối với sóng và dòng chảy có thể gây ra ứng suất không thể dự báo được và tiềm tàng nguy hiểm trong kết cấu, và, thứ hai, vì hà bám làm cho khó quan sát kết cấu để phát hiện các khuyết tật như nứt và ăn mòn. Đó là trở ngại ở các đường ống như ống dẫn nước làm mát vào và ra, vì diện tích mặt cắt hiệu dụng của chúng giảm do hà bám, và hậu quả là lưu lượng bị giảm đi.

Đã biết, ví dụ như đã được bộc lộ trong GB 1307001 và US 3702778 rằng các lớp phủ cao su silicon chống đóng cặn bởi sinh vật trong nước (chống hà bám). Người ta tin rằng các lớp phủ như vậy đưa ra bề mặt mà các sinh vật không dễ bám dính, và theo đó chúng có thể được gọi là lớp phủ giải phóng hà bám hoặc chịu hà hơn là lớp phủ chống hà. Cao su silicon và hợp chất silicon thường có độc tính khá thấp. Nhược điểm của hệ chống hà này khi được phủ lên thân tàu là mặc dù sự tích tụ sinh vật biển giảm đi, cần phải có vận tốc tàu khá cao để loại bỏ tất cả các loài hà bám. Do đó, trong một số ví dụ, người ta đã thể hiện rằng để giải phóng hiệu quả hà bám từ thân tàu đã được xử lý với polyme như vậy, cần phải chạy tàu với vận tốc ít nhất 14 nút (hải

lý/giờ).

WO 2014/131695 mô tả chế phẩm chống hà bao gồm polyme chứa siloxan hữu cơ và polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen flo hóa. Chế phẩm này thường chứa chất xúc tác đóng rắn gốc thiếc.

Các hệ phủ giải phóng hà dạng thương mại có gốc polysiloxan cần có chất xúc tác đóng rắn, thường là chất xúc tác gốc thiếc. Các chất xúc tác gốc thiếc đang đối mặt với sự phản đối ngày càng tăng do các vấn đề độc tính đi kèm với hợp chất của thiếc. Cũng có các chất xúc tác khác, ít nguy hại hơn; nhưng chúng thường có tác động bất lợi đối với các thuộc tính phủ chủ chốt như thời gian khô, thời gian lưu trữ trong thùng (pot life) hoặc hiệu năng chống hà.

US 2015/0329724 mô tả chế phẩm phủ chống hà bao gồm polyme chứa siloxan hữu cơ có các nhóm có thể thủy phân và có thể ngưng tụ, chất liên kết ngang, và phức chất của kẽm với vai trò chất xúc tác đóng rắn.

Có nhu cầu đối với lớp phủ giải phóng hà bám tạo ra sự bảo vệ chống hà tốt hơn, cụ thể là ở điều kiện vận tốc thấp hoặc điều kiện tĩnh. Cũng có nhu cầu đối với lớp phủ giải phóng hà bám có độ bám dính cao hơn vào nền, chế phẩm có cân bằng tốt hơn giữa khả năng sử dụng sau khi mở (thời gian bảo quản trong thùng) và thời gian khô, cụ thể là cần phải làm khô ở nhiệt độ thấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

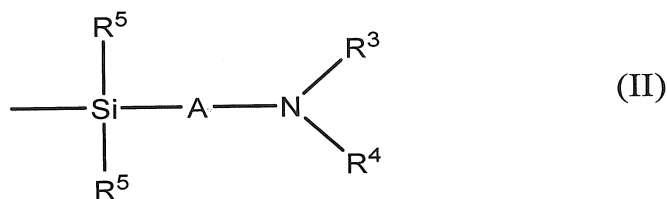
Sáng chế đề xuất chế phẩm phủ giải phóng hà bám loại trừ hoặc giảm nhẹ các vấn đề được đề cập trên đây.

Theo đó, sáng chế đề xuất, trong khía cạnh thứ nhất, chế phẩm phủ giải phóng hà bám dạng lỏng không chứa nước để kiểm soát hà bám vào vật thể nhân tạo trong nước bao gồm

- i) polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm bao gồm các đơn vị lặp có công thức (I)



và ít nhất một nhóm cuối mạch hoặc nhóm phụ có công thức (II)



trong đó R^1 và R^2 độc lập với nhau là các nhóm hữu cơ có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; R^3 và R^4 độc lập với nhau là các nhóm hữu cơ có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; A là nhóm hữu cơ có từ 1 đến 50 nhóm cacbon; R^5 được chọn độc lập từ các nhóm hữu cơ có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon và các nhóm có công thức O-R^6 trong đó R^6 là nhóm hữu cơ có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, với điều kiện là ít nhất một trong số R^5 là nhóm có công thức O-R^6 , và

ii) ít nhất một trong số chất diệt sinh vật biển và thành phần không hóa hơi có các đơn vị được chọn từ các nhóm hydrocacbyl, heterocacbyl, halocacbyl, ete, este, amit, xeton, siloxan, uretan hoặc ure.

Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo sáng chế tạo ra hiệu năng chống hà được cải thiện so với các lớp phủ chống hà đã biết. Sinh vật không dễ bám dính vào các lớp phủ đó, kể cả khi vận tốc tàu thấp hoặc trong điều kiện tĩnh. Các chế phẩm phủ này có cân bằng tốt hơn giữa khả năng sử dụng (thời gian bảo quản trong thùng) và thời gian làm khô, cụ thể hơn là khi cần phải làm khô ở nhiệt độ thấp, và các lớp phủ thể hiện độ bám dính vào nền tốt hơn. Chế phẩm phủ này đóng rắn rất tốt khi không có sự có mặt của chất xúc tác đóng rắn. Do đó, không cần có các chất xúc tác đóng rắn gốc thiếc hoặc chất xúc tác khác và tốt hơn là chúng không có mặt.

Trong khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất nền được phủ chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế.

Sau khi chế phẩm phủ đã được phủ lên nền và làm khô, đóng rắn hoặc liên kết ngang, nền được phủ có thể được nhấn chìm và tạo ra sự bảo vệ chống hà.

Do đó, trong khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất quy trình kiểm soát hà bám cho vật thể nhân tạo, bao gồm các công đoạn:

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

Trong khía cạnh cuối cùng, sáng chế đề xuất việc sử dụng chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo khía cạnh thứ nhất để kiểm soát hà bám vào vật thể nhân tạo.

Mô tả chi tiết sáng chế

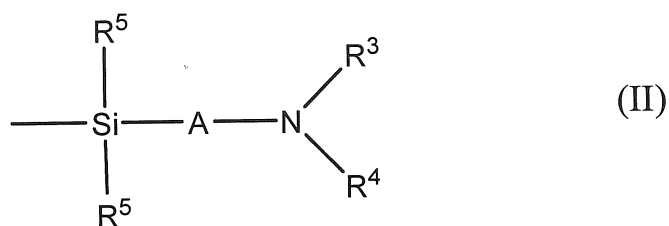
Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo sáng chế là chế phẩm phủ dạng lỏng. Điều này có nghĩa là chế phẩm có dạng lỏng ở nhiệt độ thường và có thể được phủ lên nền bằng các kỹ thuật đã biết, chẳng hạn như sơn bằng cọ, con lăn, nhúng, thanh gạt hoặc phun.

Trong một phương án, chế phẩm phủ bao gồm dung môi hữu cơ dễ hóa hơi để đạt được độ nhớt phủ mong muốn. Trong phương án khác, chế phẩm phủ có thể nhất thiết hoặc hoàn toàn không có dung môi hữu cơ dễ hóa hơi, ví dụ khi polysiloxan là chất lỏng và có độ nhớt đủ thấp, hoặc khi các chất pha loãng phản ứng hoặc chất hóa dẻo dạng lỏng được đưa vào. Chế phẩm phủ này là chế phẩm phủ không có nước. Điều này có nghĩa là chế phẩm phủ được cung cấp dưới dạng hầu như hoặc hoàn toàn không có nước. Hầu như không có nước có nghĩa là chế phẩm chứa từ 0 đến 5% khối lượng, ưu tiên hơn là 0 đến 2% khối lượng là nước, được tính trên tổng khối lượng chế phẩm. Các lượng được đề cập của nước có thể được vô tình đưa vào bởi các thành phần có trong chế phẩm phủ, ví dụ như bột màu hoặc dung môi hữu cơ chứa hàm lượng nước thấp dưới dạng tạp chất.

Thành phần cần thiết của chế phẩm phủ là polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm bao gồm các đơn vị lặp có công thức (I)



và ít nhất một nhóm cuối mạch hoặc nhóm phụ có công thức (II)



trong đó $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ và A như đã trình bày cụ thể trên đây.

Các nhóm hữu cơ là nhóm có chứa ít nhất một nguyên tử cacbon. Nói chung, các nhóm hữu cơ $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ và A là các nhóm hữu cơ mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng, ví dụ như các nhóm hữu cơ béo hoặc thơm. Thuật ngữ nhóm hữu cơ bao hàm các oligo- siloxan hoặc poly-siloxan.

Trong một phương án, $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ và A, độc lập với nhau, là các nhóm hydrocacbyl, heterocacbyl hoặc halocacbyl.

R^3 và R^4 là các nhóm hữu cơ có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Trong một phương án, các nhóm hữu cơ R^3 và R^4 chỉ được liên kết gián tiếp với nhau thông qua nguyên tử nitơ trong công thức (II). Trong phương án khác, các nhóm hữu cơ R^3 và R^4 cũng được liên kết trực tiếp với nhau bởi liên kết cộng hóa trị, nhờ đó thể hiện cấu trúc amin mạch vòng. Ví dụ, R^3 và R^4 , cùng với nguyên tử nitơ có công thức (II), có thể thể hiện vòng pyrrolidin hoặc piperidin.

Ưu tiên hơn là, R^3 và R^4 độc lập với nhau là gốc hydrocacbyl béo mạch thẳng, mạch vòng hoặc mạch nhánh mà không có nguyên tử khác loại, có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, ưu tiên hơn là 1 đến 8 nguyên tử cacbon. Trong một phương án, mỗi R^3 và R^4 là một nhóm butyl.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ 'hydrocacbyl' có nghĩa là nhóm hóa trị một được tạo thành bằng cách loại bỏ nguyên tử hydro ra khỏi một hydrocacbon, chẳng hạn như hydrocacbon mạch thẳng, mạch nhánh, mạch vòng, béo, thơm, aralkyl, hoặc alkylaryl.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ 'heterocacbyl' có nghĩa là nhóm hydrocacbyl bao gồm một nguyên tử khác loại như oxy, lưu huỳnh, nitơ hoặc silic được kết hợp ngay trong mạch hoặc vòng.

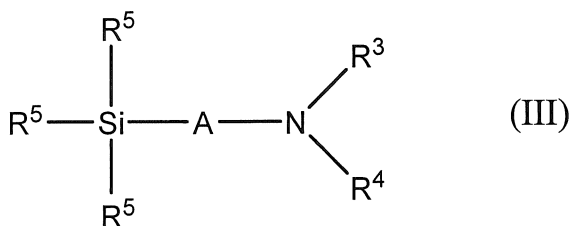
Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ ‘halocacbyl’ có nghĩa là nhóm hydrocacbyl trong đó một hoặc nhiều nguyên tử hydrogen đã được thế bởi nguyên tử halogen, chẳng hạn như nguyên tử flo, clo hoặc brom.

Trong công thức (I) R^1 và R^2 được chọn độc lập với nhau từ các nhóm hữu cơ mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Trong một phương án, các nhóm hữu cơ là các nhóm hydrocacbyl không có nguyên tử khác loại. Trong phương án khác, các nhóm hữu cơ có thể bao gồm các nguyên tử khác loại hoặc các nhóm có nguyên tử khác loại, chẳng hạn như các nhóm ete, este, amit, sulfua, haloalkyl, siloxan, uretan hoặc ure. Ưu tiên hơn là, mỗi R^1 và R^2 độc lập với nhau là nhóm metyl hoặc nhóm phenyl.

Trong các công thức (II) và (III) các nhóm R^5 được chọn một cách thích hợp từ các nhóm hữu cơ mạch thẳng, mạch vòng hoặc mạch nhánh thơm hoặc béo có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon và các nhóm có công thức $O-R^6$, trong đó R^6 là nhóm hữu cơ béo mạch thẳng, mạch vòng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, với điều kiện là ít nhất một nhóm R^5 là nhóm có công thức $O-R^6$. Các nhóm hữu cơ thơm hoặc béo mạch thẳng, mạch vòng hoặc mạch nhánh ưu tiên hơn là các nhóm alkyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

Sự có mặt của các nhóm có công thức $O-R^6$ tạo ra khả năng đóng rắn bằng hơi ẩm cho polysiloxan. Ưu tiên hơn là ít nhất hai trong số các nhóm R^5 là các nhóm có công thức $O-R^6$. Trong phương án ưu tiên khác, các nhóm R^5 được chọn từ các nhóm alkoxy C_1 đến C_4 , cụ thể là các nhóm etoxy.

Các polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm thích hợp có thể được điều chế bằng phản ứng của các polysiloxan có nhóm chức hydroxyl và có các đơn vị lặp có công thức (I) như được định nghĩa trên đây, và aminosilan có công thức (III)



trong đó R^3 đến R^5 và A như được định nghĩa trên đây, và trong đó ít nhất một nhóm R^5 là nhóm có công thức $O-R^6$. Phản ứng như vậy được mô tả trong công bố đơn Trung Quốc CN 101134887, được tích hợp vào bản mô tả này bằng cách tham chiếu.

Tài liệu này mô tả phản ứng của α,ω -đihydroxy polydimethyl siloxan với α -aminomethyl trialkoxysilan. Để bảo đảm mức độ chuyển hóa thành công của các nhóm hydroxyl của các polysiloxan có nhóm chức hydroxyl và có các đơn vị lặp có công thức (I) và aminosilan có công thức (III), có thể thuận tiện hơn khi sử dụng dư số mol của aminosilan có công thức (III) trong quá trình phản ứng. Aminosilan dư chưa phản ứng có thể được loại ra sau phản ứng. Tuy nhiên, cũng có thể giữ lại aminosilan dư chưa phản ứng trong polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm. Aminosilan dư có thể tham gia với vai trò chất đóng rắn trong phản ứng đóng rắn một khi chế phẩm phủ được phủ lên nền. Hơn nữa, aminosilan có thể làm giảm độ nhớt của chế phẩm phủ và giảm nhu cầu dung môi hữu cơ dễ hóa hơi làm chất pha loãng. Do đó, ưu tiên hơn là chế phẩm phủ theo sáng chế có thêm aminosilan có công thức (III). Aminosilan có công thức (III) có thể được sử dụng với lượng thích hợp bất kỳ, thông thường lên đến 10% khối lượng tính trên khối lượng polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm, ưu tiên hơn là trong phạm vi từ 0,5 đến 7% khối lượng, ưu tiên hơn nữa là từ 1 đến 5% khối lượng.

Trong một phương án, nhóm A trong các công thức (II) và (III) là nhóm hữu cơ béo mạch thẳng, mạch vòng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, ưu tiên hơn là nhóm hydrocacbryl không có nguyên tử khác loại và có 1 đến 10 nguyên tử cacbon, ưu tiên hơn là từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon, ưu tiên hơn nữa là từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon. Đã thu được kết quả rất tốt trong các phương án trong đó A là nhóm metylen ($-\text{CH}_2-$). Do đó, trong phương án ưu tiên, A là nhóm metylen.

Polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Trong một phương án, polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm nhất thiết là mạch thẳng và có hai nhóm cuối mạch có công thức (II).

Trong một phương án polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm nhất thiết bao gồm các đơn vị lặp có công thức (I) và nhóm cuối mạch hoặc nhóm phụ có công thức (II). Trong phương án khác, polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm bao gồm các nhóm khác, là các nhóm có thể tạo thành mạch polyme chính hoặc nhóm phụ (pendant) từ mạch polyme chính. Ví dụ về các nhóm khác bao gồm các bán phần ete, bán phần polyete và các nhóm alkyl flo hóa.

Một trong các ưu điểm của chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo sáng chế là không cần có chất xúc tác đóng rắn để tiến hành đóng rắn polysiloxan có thể đóng rắn

bằng hơi ẩm sau khi phủ chế phẩm lên nền. Do đó, nói chung ưu tiên hơn là không đưa chất xúc tác đóng rắn vào chế phẩm phủ này.

Trong phương án đặc biệt ưu tiên, chế phẩm phủ bao gồm aminosilan có công thức (III); nhóm A trong các công thức (II) và (III) là nhóm metylen; và chế phẩm phủ không chứa chất xúc tác đóng rắn. Đã phát hiện ra rằng trong phương án này, aminosilan có công thức (III) hoạt động như chất liên kết ngang (chất đóng rắn) đến mức mà chế phẩm phủ đóng rắn trong thời gian thích hợp, kể cả khi không có mặt chất xúc tác đóng rắn.

Tuy nhiên, trong các bối cảnh đặc biệt có thể cần phải tăng tốc độ đóng rắn bằng cách thêm các chất xúc tác đóng rắn vào chế phẩm phủ.

Ví dụ về các chất xúc tác phù hợp bao gồm muối của axit cacboxylic của các kim loại khác nhau, chẳng hạn như thiếc, kẽm, sắt, chì, bari và zirconium. Các muối như vậy ưu tiên hơn là muối của axit cacboxylic mạch dài, ví dụ như dibutyltin đilaurat, dibutyl thiếc dioctat, sắt stearat, thiếc (II) octat, và chì octat. Ví dụ khác về các chất xúc tác thích hợp bao gồm các hợp chất bismut hữu cơ và titan hữu cơ và phosphat hữu cơ như bis(2-etyl-hexyl) hydrogên phosphat. Các chất xúc tác có thể sử dụng khác bao gồm các hợp chất vòng càng, ví dụ như dibutyl thiếc axetoaxetonat. Ngoài ra, chất xúc tác có thể bao gồm axit hữu cơ halo hóa có ít nhất một thành phần thế halogen trên nguyên tử cacbon atom ở vị trí alpha so với nhóm axit và/hoặc ít nhất một thành phần thế halogen trên nguyên tử cacbon ở vị trí beta so với nhóm axit, hoặc dẫn xuất có thể thủy phân để tạo thành axit đó trong điều kiện phản ứng ngưng tụ. Trong phương án khác, chất xúc tác có thể như được mô tả trong bất kỳ trong các tài liệu WO2007122325 A1, WO2008055985 A1, WO2009106717 A2, WO2009106718 A2. Cũng có thể sử dụng tổ hợp của các chất trên đây.

Ngoài polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm, chế phẩm phủ bao gồm thành phần thứ hai để tạo ra sự bảo vệ chống hà tốt hơn. Thành phần thứ hai là chất diệt sinh vật biển hoặc thành phần không hóa hơi bao gồm các đơn vị được chọn từ các nhóm hydrocacbyl, heterocacbyl, halocacbyl, ete, este, amit, xeton, siloxan, uretan hoặc ure.

Chất diệt sinh vật có thể là một hoặc nhiều chất diệt sinh vật vô cơ, cơ kim, kim loại – hữu cơ hoặc hữu cơ đối với sinh vật biển hoặc nước ngọt. Ví dụ về chất diệt sinh vật vô cơ bao gồm các muối đồng như đồng oxit, đồng thioxyanat, đồng thanh, đồng

cacbonat, đồng clorua, hợp kim đồng niken, và các muối bạc như bạc clorua hoặc nitrat; các chất diệt sinh vật cơ kim và kim loại – hữu cơ bao gồm kẽm pyrithion (muối kẽm của 2-pyridinthiol-1-oxit), đồng pyrithion, bis (N-cyclohexyl-điazeni đioxy) đồng, kẽm etylen-bis(đithiocacbammat) (tức là zineb), kẽm dimetyl đithiocacbammat (ziram), và mangan etylen-bis(đithiocacbammat) được tạo phức với muối kẽm (tức là mancozeb); và chất diệt sinh vật hữu cơ bao gồm focmaldehyt, đodexylguanidin monohydroclorua, thiabendazol, N-trihalometyl thiophthalimit, trihalometyl thiosulphamit, N-aryl maleimit như N-(2,4,6-triclophenyl) maleimit, 3-(3,4-điclophenyl)-1,1-đimetylure (diuron), 2,3,5,6-tetraclo-4-(metylsulphonyl) pyridin, 2-metylthio-4-butylamino-6-cyclopopylamino-s-triazin, 3-benzo[b]thien-yl-5,6-đihydro-1,4,2-oxathiazin 4-oxit, 4,5-điclo-2-(n-octyl)-3(2H)-isothiazolon, 2,4,5,6-tetracloisophthalonitril, tolylfluanit, diclofluanit, diiodometyl-p-tosylsulphon, capsciacin hoặc capsciacin có thể, N-cyclopropyl-N'-(1,1-đimetyletyl)-6-(metylthio)-1,3,5-triazin-2,4-điamin, 3-iodo-2-propynylbutyl cacbammat, medetomidin, 1,4-đithiaanthraquinon-2,3-đicacbonitril (dithianon), các boran như pyridin triphenylboran, dẫn xuất 2-trihalogenometyl-3-halogeno-4-cyano pyrrol được thế ở vị trí 5 và tùy chọn ở vị trí 1, chẳng hạn như 2-(p-clophenyl)-3-cyano-4-bromo-5-triflometyl pyrrol (tralopyril), và furanon, chẳng hạn như 3-butyl-5-(đibrommetyliden)-2(5H)-furanon, và hỗn hợp của chúng, các lacton mạch vòng lớn như avermectin, ví dụ như avermectin B1, ivermectin, doramectin, abamectin, amamectin và selamectin, và muối amoni bậc bốn như đidexyldimetylamoni clorua và alkyldimetylbenzylamoni clorua.

Trong phương án tùy chọn, chất diệt sinh vật được bao, hấp thụ, sấy, trợ giúp hoặc liên kết toàn bộ hoặc một phần. Một số chất diệt sinh vật khó hoặc nguy hại khi xử lý và ưu tiên hơn là được sử dụng dưới dạng được bao, hấp thụ, sấy, trợ giúp hoặc liên kết. Bao, sấy, hấp thụ, trợ giúp hoặc liên kết chất diệt sinh vật có thể tạo ra cơ chế thứ hai để kiểm soát quá trình tiết ra chất diệt sinh vật từ hệ phủ để đạt được tác dụng phóng thích từ từ và kéo dài hơn.

Phương pháp bao, sấy, hấp thụ, trợ giúp hoặc liên kết chất diệt sinh vật không có giới hạn cụ thể đối với sáng chế. Ví dụ về cách thức trong đó chất diệt sinh vật được bao có thể được điều chế để sử dụng trong sử dụng bao gồm viên bao hoặc viên bao siêu nhỏ với nhựa amino-focmaldehyt hoặc polyvinyl axetat-phenolic thủy phân thành đơn hoặc thành kép như được mô tả trong EP 1791424.

Ví dụ về chất diệt sinh vật được bao thích hợp là 4,5-điclo-2-(n-octyl)-3(2H)-isothiazolon dạng bao, do Dow Microbial Control bán với tên gọi chất chống hà biển Sea-Nine CR2.

Ví dụ về cách thức trong đó chất diệt sinh vật được hấp phụ hoặc trợ giúp hoặc liên kết có thể được điều chế bao gồm sử dụng các phức chất khách – chủ chẳng hạn như các clathrat như được mô tả trong EP0709358, nhựa phenolic như được mô tả trong EP0880892, chất hấp phụ gốc cacbon như các chất được mô tả trong EP1142477, hoặc các chất mang xốp siêu nhỏ vô cơ như oxit silic vô định hình, alumin vô định hình, pseudoboemit hoặc zeolit được mô tả trong EP1115282.

Do các quan ngại về môi trường và sức khỏe liên quan đến việc sử dụng chất diệt sinh vật trong lớp phủ để ngăn chặn hà bám, thành phần thứ hai ưu tiên hơn không phải là chất diệt sinh vật biển. Trong trường hợp đó, chế phẩm phủ có thể nhất thiết hoặc hoàn toàn không chứa chất diệt sinh vật biển. Trong phương án ưu tiên, tính năng bảo vệ chống hà cao hơn được tạo ra bởi thành phần không phải chất diệt sinh vật, thành phần này là thành phần không hóa hơi bao gồm các đơn vị được chọn từ các nhóm hydrocacbyl, heterocacbyl, halocacbyl, ete, este, amit, xeton, siloxan, uretan hoặc ure.

Một thành phần được xem là không hóa hơi nếu nó không sôi ở nhiệt độ dưới 250 °C dưới áp suất khí quyển. Ưu tiên hơn là, thành phần này là dịch lỏng hoặc dầu mỡ không tương hợp. Ví dụ bao gồm silicon, phân tử vô cơ hoặc hữu cơ hoặc pol, thường là chất lỏng, nhưng có thể tùy chọn là dầu mỡ hoặc sáp tan trong dung môi hữu cơ, không hòa trộn (toàn phần hoặc một phần) với polysiloxan có thể được đóng rắn bằng hơi ẩm sau khi đã đóng rắn. Ở đây tin rằng thành phần thứ hai không hóa hơi sẽ được làm giàu tại bề mặt của lớp phủ đã đóng rắn và tăng các tính năng giải phóng hà bám của bề mặt này.

Ví dụ thích hợp về thành phần thứ hai không hóa hơi của chế phẩm phủ bao gồm các polyme hoặc oligome flo hóa, chẳng hạn như peflopolyetyen được che cuối mạch với triflometyl flo dạng mạch thẳng hoặc mạch nhánh (ví dụ như dầu Fomblin Y®, Krytox K® fluids, hoặc Demnum S®); peflopolyetyen được che cuối mạch với di-organo (OH) (ví dụ như Fomblin Z DOL®, Flolink E®); polyclotrifloetylen phân tử lượng thấp (ví dụ như các dịch lỏng Daifloil CTFE®). Các polyme hoặc oligome chứa

gốc alkyl hoặc alkoxy flo hóa được che đầu mạch với nhóm chức mono- và điorgano cũng có thể được sử dụng, chẳng hạn như polyme hoặc oligome chứa gốc alkyl hoặc alkoxy flo hóa có nhóm chức cacboxy hoặc este.

Ví dụ khác về thành phần thứ hai của chế phẩm phủ bao gồm các dầu silicon, ví dụ như dầu có công thức:



trong đó mỗi nhóm Q thể hiện gốc hydrocacbon có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon và n là số nguyên sao cho dầu silicon có độ nhớt từ 20 đến 5000 m Pa giây. Ít nhất 10% số nhóm Q nói chung là nhóm methyl và ít nhất 2% số nhóm Q là nhóm phenyl. Ưu tiên nhất là ít nhất 10% số đơn vị - SiQ₂-O- là đơn vị methyl-phenylsiloxan. Ưu tiên nhất là dầu silicon là poly(methylphenylsiloxan) với methyl cuối mạch. Dầu này tốt hơn là có độ nhớt từ 20 đến 1000 m Pa giây. Ví dụ về dầu silicon thích hợp là dầu được bán với các nhãn hiệu Rhodorsil Huile 510V100 và Rhodorsil Huile 550 của Bluestar Silicones.

Ví dụ khác nữa về thành phần thứ hai của chế phẩm phủ bao gồm (các) sterol và/hoặc (các) dẫn xuất sterol. Các sterol và este sterol là các tritecpenoit, là nhóm phân tử hữu cơ dẫn xuất từ các phân tử tritecpen. Các sterol và dẫn xuất sterol có thể được dẫn xuất từ các nguồn tự nhiên, chẳng hạn như động và thực vật. Ví dụ về sterol bao gồm cholesterol, lanosterol, agnosterol, 7-dehydrocholesterol, cholecanxiferol, desmosterol, lathosterol, cholestanol, coprostanol, campesterol, stigmasterol, sitosterol, avenasterol, stigmasterol, brassicasterol, các 4-desmethyl sterol (tức là không có nhóm thế trên cacbon 4), các 4 α -monomethyl sterol và 4,4-dimethyl sterol, phytostanol (hoàn toàn bão hòa), ergosterol, amyirin và cylcoartenol. Hỗn hợp thích hợp bao gồm các sterol và dẫn xuất sterol là lanolin, lanolin acyl hóa, lanolin alkoxy hóa, và dầu lanolin.

Ví dụ khác về thành phần thứ hai của chế phẩm phủ bao gồm các polysiloxan được xử lý ưa nước chẳng hạn như polysiloxan biến tính với poly(oxyalkylen), ví dụ như polysiloxan đã được ghép vào đó các mạch poly(oxyalkylen), polysiloxan đã được kết hợp vào mạch chính của nó các mạch poly(oxyalkylen), hoặc polysiloxan được được kết hợp vào mạch chính của nó các mạch polyoxyalkylen và đã được ghép các mạch polyoxyalkylen. Dầu polysiloxan biến tính ưa nước dạng thương mại loại này

bao gồm DC5103, DC Q2-5097, DC193, DC Q4-3669, DC Q4-3667, DC57 và DC2-8692 (tất cả của Dow Corning) và BYK333.

Trong một phương án, thành phần thứ hai ii) của chế phẩm phủ có thể trở thành liên kết đôi với polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm i) khi lớp phủ đóng rắn.

Tuy nhiên, ưu tiên hơn là thành phần thứ hai của chế phẩm phủ không tham gia vào hơi ẩm làm phản ứng đóng rắn của polysiloxan xảy ra. Do đó, trong phương án ưu tiên, thành phần này không chứa các nhóm có công thức (II).

Trong phương án khác, thành phần thứ hai không phải chất diệt sinh vật và không hóa hơi được kết hợp với chất diệt sinh vật biển.

Chế phẩm phủ giải phóng hà bám có thể bao gồm các thành phần khác, chẳng hạn như chất độn, bột màu, chất thấm ướt, chất phân tán, chất phụ gia thay đổi tính chảy, chất điều chỉnh tính lưu biến, chất tăng cường bám dính, chất chống oxy hóa, chất ổn định hóa đối với tia cực tím (UV), các dung môi hữu cơ, polyme hữu cơ, chất pha loãng phản ứng, chất hóa dẻo và chất xúc tác.

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

Ví dụ về bột màu bao gồm sắt oxit đen, sắt oxit đỏ, sắt oxit vàng, titan đioxit, kẽm oxit, than đen, graphit, molybdat đỏ, molybdat vàng, kẽm sulfua, antimon oxit, natri nhôm sulfosilicat, quinacridon, xanh lam phthaloxyanin, xanh lục phthalocyanin, xanh lam indanthron, coban nhôm oxit, cacbazoldioxazin, crom oxit, cam isoindolin, bis-axetoaxeto-tolidiol, benzimidazolone, vàng quinaphtalon, vàng isoindolin, tetracloisoindolinon, và vàng quinophtalon, vật liệu vảy kim loại (ví dụ như vảy nhôm),

hoặc các loại được gọi là bột màu chất mang hoặc bột màu chống ăn mòn như bụi kẽm hoặc hợp kim kẽm; hoặc các loại được gọi là bột màu bôi trơn như graphit, molybden disulfua, tungsten disulfua hoặc bo nitrua. Nồng độ thể tích của bột màu ưu tiên hơn là trong phạm vi từ 0,5 đến 25%. Tỷ lệ của bột màu có thể nằm trong phạm vi từ 0 đến 25% khối lượng, tính trên tổng khối lượng chế phẩm phủ.

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

Chế phẩm phủ ưu tiên hơn là có hàm lượng không hóa hơi, được định nghĩa là tỷ lệ phần trăm khối lượng chất không hóa hơi trong chế phẩm phủ, ít nhất là 35% khối lượng, ưu tiên hơn là ít nhất 50% khối lượng, ưu tiên hơn nữa là ít nhất 70% khối lượng. Hàm lượng không hóa hơi có thể lên đến 80% khối lượng, 90% khối lượng, 95% khối lượng và ưu tiên hơn là đến 100% khối lượng. Hàm lượng không hóa hơi có thể được xác định theo phương pháp D2697 của ASTM.

Trong khía cạnh thứ hai, sáng chế liên quan đến nền được phủ chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế. Chế phẩm phủ có thể được phủ lên nền bằng các kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực của sáng chế, chẳng hạn như cọ, con lăn, nhúng, thanh gạt hoặc phun (kiểu không cần không khí và kiểu thông thường đã biết).

Chế phẩm phủ theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế tạo ra các lớp phủ với các tính năng chịu hà và giải phóng hà rất tốt. Điều này khiến các chế phẩm phủ rất thích hợp cho việc phủ các vật thể được nhấn chìm trong môi trường nước, chẳng hạn như các ứng dụng ở biển và trong nuôi trồng thủy sản. Lớp phủ này có thể được sử dụng cho cả các kết cấu tĩnh và động, chẳng hạn như thân tàu thuyền, phao, dàn khoan, dàn sản xuất dầu, tàu kho sản xuất nổi và giảm tải (floating production storage and offloading vessel, FPSO), hệ thống trữ và tái khí hóa nổi (floating storage và regasification unit, FSRU), cửa thu nước làm mát trong nhà máy điện, lưới cá hoặc lồng cá và ống được nhấn chìm trong nước.

Nền thích hợp là bề mặt của bất kỳ trong số các kết cấu này, chẳng hạn như nền kim loại, bê tông, gỗ, polyme hữu cơ chẳng hạn như polyvinyl clorua hoặc nhựa gia cố bằng xơ sợi. Nền kim loại, đặc biệt là nền thép, nhôm hoặc đồng, là các nền đặc biệt thích hợp. Trong phương án khác, nền là bề mặt bằng lá mang polyme dẻo. Chế phẩm phủ sau đó được phủ lên một bề mặt của lá mang polyme dẻo, ví dụ như lá mang polyvinyl clorua, và được đóng rắn, và sau đó bề mặt chưa phủ của lá mang được dán vào bề mặt của kết cấu cần tạo ra tính chất chịu hà và/hoặc giải phóng hà, ví dụ như bằng cách sử dụng chất kết dính.

Để bám dính tốt vào nền, tốt hơn là phủ chế phẩm phủ giải phóng hà lên nền đã có lớp sơn lót và/hoặc lớp phủ chuyển tiếp (tie-coat layer). Lớp sơn lót có thể kết tụ từ thành phần sơn lót bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế, ví dụ như chế phẩm sơn lót gốc nhựa epoxy hoặc polyuretan. Ưu tiên hơn là nền có lớp phủ chuyển tiếp được kết tụ từ chế phẩm phủ chuyển tiếp trước khi phủ lớp giải phóng hà được kết tụ từ chế phẩm phủ giải phóng hà theo sáng chế. Chế phẩm phủ chuyển tiếp có thể được phủ lên bề mặt nền trần, lên bề mặt nền vẫn còn chứa lớp chế phẩm phủ đã lão hóa, hoặc lên lớp nền đã sơn lót.

Các chế phẩm phủ chuyển tiếp đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế. Trong phương án ưu tiên, lớp phủ chuyển tiếp được kết tụ từ chế phẩm phủ chuyển tiếp bao gồm polyme kết dính với các nhóm chức alkoxysilan có khả năng phản ứng với (các) nhóm alkoxy phụ của polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm (i), cụ thể là các nhóm alkoxy $O-R^6$. Các chế phẩm phủ chuyển tiếp như vậy đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và ví dụ như được mô tả trong WO99/33927. Polyme kết dính với các nhóm chức alkoxysilan có thể đóng rắn trong chế phẩm phủ chuyển tiếp có thể là polyme kết dính bất kỳ thích hợp, ví dụ như polyuretan, polyurea, polyeste, polyete, polyepoxy, hoặc polyme kết dính dẫn xuất từ các monome chưa bão hòa nối đôi etylen như polyacrylat.

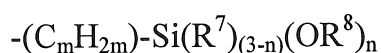
Trong một phương án, nền được phủ với hệ phủ nhiều lớp bao gồm:

- tùy chọn một lớp sơn lót được phủ lên nền và kết tụ từ chế phẩm sơn lót;
- lớp phủ chuyển tiếp được phủ lên nền hoặc lớp sơn lót tùy chọn, được kết tụ từ chế phẩm phủ chuyển tiếp bao gồm polyme kết dính với các nhóm chức alkoxysilan có thể đóng rắn; và

- lớp phủ bề mặt được phủ lên lớp phủ chuyển tiếp, lớp phủ bề mặt được kết tụ từ chế phẩm phủ giải phóng hà bám dạng lỏng theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế.

Nền được phủ lớp sơn lót, hoặc trong trường hợp không phủ sơn lót, lớp phủ chuyển tiếp được phủ có thể là bề mặt nền trần hoặc bề mặt nền còn chứa lớp chế phẩm phủ đã lão hóa.

Ưu tiên hơn là polyme kết dính trong chế phẩm phủ chuyển tiếp là polyacrylat với các nhóm chức alkoxysilan có thể đóng rắn. Các nhóm chức alkoxysilan có thể đóng rắn tốt hơn là có công thức chung sau đây:



trong đó n là 1, 2, hoặc 3, ưu tiên hơn là 2 hoặc 3; R^7 , R^8 độc lập với nhau là gốc alkyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, ưu tiên hơn là 1 đến 4 nguyên tử cacbon, ưu tiên hơn là etyl hoặc metyl; m là số nguyên với giá trị nằm trong phạm vi từ 1 đến 20, ưu tiên hơn là trong phạm vi từ 1 đến 6. Ưu tiên hơn là, m bằng 1 hoặc 3, ưu tiên hơn là m bằng 1. Đã phát hiện ra rằng nếu m bằng 1, thu được sự kết dính giữa lớp phủ chuyển tiếp và lớp phủ giải phóng hà được kết tụ từ chế phẩm phủ giải phóng hà theo sáng chế nhanh hơn khi m có giá trị lớn hơn 1.

Ưu tiên hơn là, polyme kết dính trong chế phẩm phủ chuyển tiếp không có các nhóm chức liên kết ngang nào ngoài các nhóm chức alkoxysilan.

Trong một phương án, polyme kết dính trong chế phẩm phủ chuyển tiếp được điều chế bằng phản ứng polyme hóa gốc tự do của hỗn hợp bao gồm các monome acrylat và/hoặc (met)acrylat, trong đó ít nhất một có nhóm chức alkoxysilan, ví dụ như 3-(trimetoxysilylpropyl) metacrylat hoặc trimetoxysilylmethyl metacrylat, ưu tiên hơn là trimetoxysilylmethyl metacrylat. Ví dụ về hỗn hợp monome như vậy là hỗn hợp methyl metacrylat, lauryl metacrylat và trimetoxysilylmethyl metacrylat.

Theo đó, trong khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất quy trình kiểm soát hà bám trong nước đối với vật thể nhân tạo, bao gồm các công đoạn:

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

Ưu tiên hơn là, quy trình có thêm công đoạn phủ lớp phủ chuyển tiếp được kết tụ từ chế phẩm phủ chuyển tiếp như đã mô tả trên đây lên ít nhất một phần bề mặt của vật thể nhân tạo trước khi phủ chế phẩm phủ giải phóng hà bám. Trước khi phủ lớp phủ trung gian, bề mặt được phủ lớp sơn lót được kết tụ từ chế phẩm sơn lót như đã mô tả trên đây.

Chế phẩm phủ chuyển tiếp ưu tiên hơn là chế phẩm phủ chuyển tiếp như đã mô tả trên đây đối với khía cạnh thứ hai của sáng chế.

Trong khía cạnh cuối cùng, sáng chế đề xuất việc sử dụng chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế để kiểm soát hà bám vào vật thể nhân tạo.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Điều chế Nhựa A

Nhựa A là sản phẩm phản ứng của α,ω -đihydroxy polydimetylsiloxan và lượng dư (N,N-đibutylamino metyl)triethoxysilan. Quá trình điều chế nhựa này được mô tả trong đơn sáng chế Trung Quốc CN 101134887 A.

Điều chế các chế phẩm phủ

Các chế phẩm phủ đã được điều chế bằng cách phân tán ở vận tốc cao các thành phần được đề cập dưới đây, trong đó pbw có nghĩa là phần khối lượng.

Ví dụ 1 (Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo sáng chế)

Thành phần	pbw	Chức năng
Nhựa A	57,7	Nhựa /chất liên kết ngang
Dung môi naphta (dầu mỏ), nhẹ, thơm	34,6	Dung môi
Sắt oxit đen	0,4	Bột màu tạo màu
Titan dioxit	1,7	Bột màu tạo màu
Dioxit silic khối kỵ nước	1,0	Điều chỉnh lưu biến
Peflopolyyete etoxyl hóa	4,6	Dịch lỏng không hóa hơi

Chế phẩm có thể được sử dụng trong ít nhất 6 tháng sau khi trộn nếu được bảo quản không tiếp xúc với hơi ẩm trong không khí.

Ví dụ 2 (Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo sáng chế)

Thành phần	pbw	Chức năng
Nhựa A	62,0	Nhựa /chất liên kết ngang
Dung môi naphta (dầu mỏ), nhẹ, thơm	30,2	Dung môi
Sắt oxit đen	0,4	Bột màu tạo màu
Titan đioxit	1,8	Bột màu tạo màu
Đioxit silic khói kỵ nước	1,0	Điều chỉnh lưu biến
Peflopolyete etoxyl hóa	4,6	Dịch lỏng không hóa hơi

Chế phẩm có thể được sử dụng trong ít nhất 6 tháng sau khi trộn nếu được bảo quản không tiếp xúc với hơi ẩm trong không khí.

Ví dụ 3 (Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo sáng chế)

Thành phần	pbw	Chức năng
Nhựa A	57,1	Nhựa /chất liên kết ngang
Dung môi naphta (dầu mỏ), nhẹ thơm	18,0	Dung môi
Dầu trắng khử mùi D40	12,0	Dung môi
Titan đioxit	7,8	Bột màu tạo màu
Đioxit silic khói kỵ nước	1,0	Điều chỉnh lưu biến
Đimetyl, metyl(propyl(polyetylen oxit) gắn mũ axetat) siloxan	3,1	Dịch lỏng không hóa hơi

Chế phẩm có thể được sử dụng trong ít nhất 6 tháng sau khi trộn nếu được bảo quản không tiếp xúc với hơi ẩm trong không khí.

Ví dụ A và B (các chế phẩm phủ giải phóng hà bám để so sánh)

Thành phần	pbw	pbw	Chức năng
	A	B	
Polyme siloxan hữu cơ với hydroxy cuối mạch	60,0	64,9	Nhựa
Điôxit silic khối kỵ nước	1,7	3,1	Điều chỉnh lưu biến
Titan điôxit	5,3	2,7	Bột màu tạo màu
Sắt oxit đen	1,1	0,6	Điều chỉnh lưu biến
Tetraetoxysilan	2,7	4,4	Chất đóng rắn
Xylen	19,2	20,6	Dung môi
Điocylic thiocodilaurat	0,5	0,5	Chất xúc tác
2,4-pentandion	4,3	3,2	Chất ức chế đóng rắn
Perflopolyete etoxyl hóa	5,2	-	Dịch lỏng không hóa hơi

Các chế phẩm này có thể được sử dụng trong tối đa 1 giờ sau khi trộn. Sau thời gian đó, độ nhớt của chế phẩm tăng đến mức gây tác động tiêu cực đến việc phủ và chảy và các đặc trưng trơn nhẵn của sơn.

Điều chế các chế phẩm phủ chuyển tiếp

Điều chế chế phẩm chuyển tiếp 1

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

Điều chế chế phẩm chuyển tiếp 2

Polyacrylat có nhóm chức siloxan được điều chế như được mô tả trên đây đối với chế phẩm phủ chuyển tiếp acrylic, nhưng với trimetoxysilylmetyl metacrylat thay cho trimetoxysilylpropyl metacrylat.

Kiểm nghiệm hà bám

Các tấm ván ép kiểm nghiệm gỗ ghép cấp hàng hải được sơn lót với Intershield 300 (International Paints Ltd) để cho ra độ dày màng khô khoảng 100 μm . Sau đó sơn chuyển tiếp silicon elastome Intersleek 731 (International Paints Ltd) được phủ để có độ dày màng khô khoảng 100 μm và lớp phủ chuyển tiếp được để cho khô. Sau đó các chế phẩm phủ của ví dụ 1, ví dụ 2 và ví dụ so sánh A được phủ lên các tấm đã được xử lý trước với độ dày màng khô khoảng 150 μm .

Sau đó các tấm được nhấn chìm tại Changi Marina, Singapore, một môi trường nước nơi được biết là hà bám phát triển mạnh. Sau 74 tuần nhấn chìm, việc đánh giá được tiến hành bởi một ủy ban để định lượng mức độ trầm trọng của hà bám. Kết quả được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1 – Độ phủ của hà bám trên các lớp phủ thử nghiệm 74 tuần sau khi nhấn chìm

Lớp phủ	% trung bình của độ phủ của hà bám
Ví dụ 1	9
Ví dụ 2	10
Ví dụ A	36

Kiểm nghiệm bám dính 1

Các tấm thép 12x6” (inso) được khử dầu mỡ với dung môi và sau đó được phun sạ đến độ nhám SA2,5. Sau đó các tấm được phủ trên cả hai mặt với Intersleek 717 Link Coat (International Paint Ltd) với vai trò lớp sơ lót bằng cách phun không không khí, làm khô trong điều kiện thường trong nhà trong 7 giờ, và sau đó phủ cả hai mặt với chế phẩm phủ chuyển tiếp silicon đàn hồi Intersleek 737 (International Paint Ltd) bằng cách phun không không khí. Sau khi làm khô trong 1 ngày trong điều kiện thường trong nhà, một bộ nhiều tấm được phủ cả hai mặt bằng cách phun không không

khí với chế phẩm phủ của ví dụ 1, và bộ nhiều tấm thứ hai được phủ cả hai mặt bằng cách phun không khí với chế phẩm phủ của ví dụ so sánh A. Sau đó các tấm thử nghiệm được lập tức lấy ra đưa vào vùng ngoài trời và để tiếp xúc với điều kiện bình thường ngoài trời vào mùa đông của vùng đông bắc nước Anh trong 48 giờ.

Sự bám dính của lớp phủ cuối cùng vào các lớp phủ trước được đánh giá định lượng bằng cách sử dụng lưỡi dao xếp nhỏ để tạo ra vết cắt 5 cm thứ nhất xuyên qua các lớp phủ đến nền thép, sau đó là vết cắt 5 cm thứ hai chéo với vết cắt thứ nhất để tạo ra dạng chữ X. Điểm giao của hai vết cắt được chà sát bằng ngón tay và độ khó tương đối của việc bóc lớp cuối cùng ra khỏi các lớp đã phủ trước được ghi nhận. Việc này cho phép phân loại độ bám dính của các lớp phủ cuối cùng khác nhau.

Lớp phủ được điều chế từ ví dụ so sánh A dễ bị bóc ra khỏi các lớp phủ trước hơn lớp phủ được điều chế từ chế phẩm phủ 1 theo sáng chế. Điều này chứng tỏ chế phẩm phủ theo ví dụ 1 tạo sự kết dính tốt hơn chế phẩm so sánh A.

Kiểm nghiệm bám dính 2

Các tấm nhôm Q 6x4” được tạo mặt nhám bằng cách sử dụng giấy nhám và sau đó khử dầu mỡ với dung môi. Sau đó các tấm được phủ bằng cọ ở cả hai mặt với chế phẩm phủ chuyển tiếp 1 hoặc chế phẩm phủ chuyển tiếp 2. Sau khi làm khô trong 1 ngày ở điều kiện bình thường trong nhà, một bộ nhiều tấm được phủ bằng cọ ở cả hai mặt với chế phẩm phủ của ví dụ 3, và bộ nhiều tấm thứ hai được phủ bằng cọ ở cả hai mặt với chế phẩm phủ so sánh của ví dụ B. Sau đó các tấm thử nghiệm được lập tức lấy ra đưa vào vùng ngoài trời và cho phơi ra điều kiện thường ngoài trời vào mùa đông của vùng đông bắc nước Anh trong 96 giờ.

Sau 5, 24, và 96 giờ phơi ra, độ bám dính của lớp phủ cuối cùng lên lớp phủ chuyển tiếp được đánh giá định lượng bằng cách sử dụng lưỡi dao xếp nhỏ cắt xuyên qua và lấy ra một phần nhỏ của các lớp phủ xuống đến tận nền. Phần bị phơi ra được chà sát bằng ngón tay và sự bám dính giữa lớp phủ chuyển tiếp và lớp phủ bề mặt được cho điểm từ 0 (bám dính kém) đến 5 (bám dính rất tốt).

Bảng 2 - Độ bám dính giữa lớp phủ chuyển tiếp và lớp phủ giải phóng hà

Lớp phủ chuyển tiếp	Lớp phủ bề mặt	Độ bám dính		
		1 giờ	4 giờ	6 giờ
Chế phẩm phủ chuyển tiếp 1	Chế phẩm phủ 3		0,5	
Chế phẩm phủ chuyển tiếp 1	Chế phẩm so sánh B			0,5
Chế phẩm phủ chuyển tiếp 2	Chế phẩm phủ 3			
Chế phẩm phủ chuyển tiếp 2	Chế phẩm so sánh B	0,5		

Có thể tổng kết rằng các chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo sáng chế có thể được sử dụng trong thời gian dài hơn sau khi trộn (thời gian bảo quản trong thùng dài hơn), tạo ra các lớp phủ có các tính năng chống hà được cải thiện và bám dính tốt hơn các chế phẩm phủ so sánh.

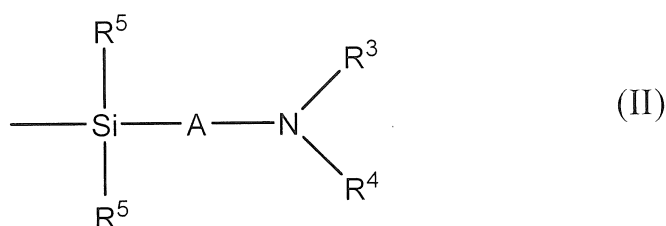
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm phủ giải phóng hà bám dạng lỏng không nước để chống hà bám trong nước lên vật thể nhân tạo, chế phẩm bao gồm:

i) polysiloxan có thể đóng rắn bằng hơi ẩm bao gồm các đơn vị lặp có công thức (I)



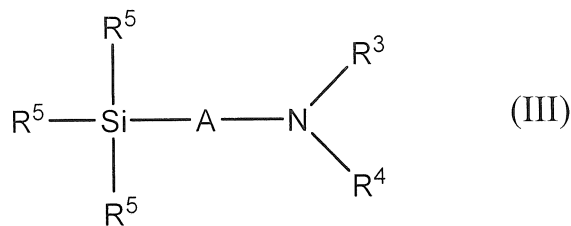
và ít nhất một nhóm cuối mạch hoặc nhóm phụ có công thức (II)



trong đó R¹ và R² độc lập với nhau là các nhóm hữu cơ có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; R³ và R⁴ độc lập với nhau là các nhóm hữu cơ có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; A là nhóm hữu cơ có từ 1 đến 50 nhóm cacbon; R⁵ được chọn độc lập từ các nhóm hữu cơ có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon và các nhóm có công thức O-R⁶ trong đó R⁶ là nhóm hữu cơ có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, với điều kiện là ít nhất một R⁵ là nhóm có công thức O-R⁶; và

ii) ít nhất một trong số chất diệt sinh vật biển hoặc thành phần không hóa hơi bao gồm các đơn vị được chọn từ các nhóm hydrocacbyl, heterocacbyl, halocacbyl, ete, este, amit, xeton, siloxan, uretan hoặc ure, thành phần không hóa hơi được chọn từ các dầu silicon, polyme flo hóa, oligome flo hóa, sterol, dẫn xuất sterol, và polysiloxan biến tính ưa nước.

2. Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo điểm 1, trong đó chế phẩm phủ có thêm aminosilan có công thức (III):



trong đó từ R^3 đến R^5 và A được như được định nghĩa trong điểm 1, và trong đó ít nhất một R^5 là nhóm có công thức O-R^6 , trong đó R^6 là nhóm hữu cơ có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

3. Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo điểm 1, trong đó thành phần ii) không chứa các nhóm có công thức (II).
4. Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo điểm 1, trong đó A là nhóm metylen.
5. Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo điểm 1, trong đó mỗi trong số R^1 và R^2 độc lập với nhau là nhóm metyl hoặc nhóm phenyl.
6. Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo điểm 1, trong đó R^5 được chọn từ các nhóm alkoxy từ $\text{C}1$ đến $\text{C}4$.
7. Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo điểm 1, trong đó chế phẩm phủ cơ bản là hoặc hoàn toàn không chứa chất diệt sinh vật biển.
8. Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo điểm 1, trong đó chế phẩm phủ bao gồm dung môi hữu cơ dễ hóa hơi.
9. Chế phẩm phủ giải phóng hà bám theo điểm 1, trong đó thành phần không dễ hóa hơi nằm trong phạm vi từ 70 đến 100 % khối lượng.
10. Nền được phủ chế phẩm chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên.
11. Nền theo điểm 10, trong đó nền được phủ hệ nhiều lớp bao gồm:
 - tùy chọn một lớp lót được phủ lên nền và được kết tụ từ một chế phẩm sơn lót;
 - lớp phủ chuyển tiếp được phủ lên nền hoặc lớp lót tùy chọn, được kết tụ từ chế phẩm phủ chuyển tiếp bao gồm polyme kết dính với các nhóm chức alkoxysilan có thể đóng rắn; và
 - lớp phủ bề mặt được phủ lên lớp phủ chuyển tiếp, lớp phủ bề mặt được kết tụ từ chế phẩm phủ giải phóng hà bám dạng lỏng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9.

12. Nền theo điểm 11, trong đó chế phẩm phủ chuyển tiếp bao gồm polyacrylat có các nhóm chức alkoxysilan có thể đóng rắn.

13. Quy trình kiểm soát hà bám trong nước đối với vật thể nhân tạo, bao gồm các công đoạn:

a) phủ chế phẩm chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9 lên ít nhất một phần của bề mặt của vật thể nhân tạo;

b) đóng rắn chế phẩm phủ để tạo thành lớp phủ đóng rắn; và

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

14. Quy trình theo điểm 13, có thêm công đoạn phủ lớp phủ chuyển tiếp được kết tụ từ chế phẩm chuyển tiếp trên ít nhất một phần bề mặt của vật thể nhân tạo trước khi phủ chế phẩm chống hà, chế phẩm phủ chuyển tiếp bao gồm polyme kết dính với các nhóm chức alkoxysilan có thể đóng rắn.