



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0043334

(51)^{2021.01} C08F 2/26; C08F 220/14; C08F 226/10; (13) B
C09D 7/65; C09D 133/14; C09D 151/00;
C09D 5/02; C08F 2/38; C08F 265/06

(21) 1-2022-06491

(22) 02/04/2021

(86) PCT/EP2021/058797 02/04/2021

(87) WO2021/204723 14/10/2021

(30) 20169053.4 09/04/2020 EP

(45) 25/02/2025 443

(43) 27/03/2023 420

(73) ALLNEX NETHERLANDS B.V. (NL)

Synthesebaan 1, 4612 RB BERGEN OP ZOOM, The Netherlands

(72) MESTACH, Dirk (BE); BOHORQUEZ, Silfredo (NL); AKKERMAN, Jaap (NL).

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

(54) CHẤT PHÂN TÁN POLYME VINYL DẠNG NƯỚC, CHẾ PHẨM PHỦ BAO
GỒM CHẤT PHÂN TÁN POLYME VINYL DẠNG NƯỚC VÀ PHƯƠNG PHÁP
TẠO CHẾ PHẨM PHỦ NÀY

(21) 1-2022-06491

(57) Sáng chế đề cập đến lĩnh vực chất phân tán polyme vinyl liên kết ngang dạng nước, đến chế phẩm phủ bao gồm chất phân tán polyme vinyl liên kết ngang dạng nước; sáng chế cũng đề cập đến công thức sơn bao gồm chất phân tán polyme vinyl liên kết ngang dạng nước nói trên; và cũng đề cập tới sản phẩm được phủ bằng chế phẩm phủ hoặc công thức sơn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất phân tán polyme vinyl liên kết ngang dạng nước, chế phẩm phủ bao gồm chất phân tán polyme vinyl liên kết ngang dạng nước; đến công thức sơn bao gồm chất phân tán polyme vinyl liên kết ngang dạng nước. Sáng chế cũng đề cập đến sản phẩm được phủ bằng chế phẩm phủ hoặc công thức sơn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Pháp luật về việc phát thải các hợp chất dễ bay hơi đang thúc đẩy sự chuyển đổi từ các chế phẩm tạo ra từ dung môi sang các chế phẩm phủ gốc nước. Tuy nhiên, các chế phẩm phủ gốc nước vẫn cần được cải thiện để đạt được hoặc để phù hợp với các đặc tính ưu việt của các chế phẩm tương ứng sinh ra từ dung môi. Một vấn đề cụ thể đối với các chế phẩm phủ gốc nước là khoảng thời gian ngắn trong đó lớp sơn phủ mới sơn có thể được thao tác lại mà không để lại các vết lỗi có thể nhìn thấy trong lớp phủ đã đóng rắn như vết cọ, vết lăn, bụi phun (thường được gọi là “phun quá mức”) hoặc các đường có thể nhìn thấy tại các mối nối giữa các lớp sơn phủ liền kề.

Một lớp chế phẩm phủ mới được phủ lên bề mặt được cho là “mở” khi nó vẫn ở trạng thái có thể thao tác trong quá trình làm khô mà không để lại các vết lỗi có thể nhìn thấy đáng kể trên lớp phủ đã khô. Thời gian mở là khoảng thời gian từ thời điểm thi công lớp sơn đầu tiên cho đến khi việc chỉnh sửa không thể thực hiện trên màng sơn ướt mà không để lại các vết lỗi có thể nhìn thấy được.

Từ lâu đã có mong muốn cải thiện thời gian mở của sơn gốc nước dựa trên các chế phẩm phủ tạo màng dạng nước. Các polyme tạo màng trong chế phẩm phủ dạng nước thường để chỉ các polyme có nhiệt độ chuyển thủy tinh đủ thấp để tạo màng kết dính trên chất nền ở nhiệt độ môi trường xung quanh, tốt hơn là có nhiệt độ tạo màng tối thiểu trong khoảng từ 0 đến 60°C.

Tin rằng thời gian mở dài hơn có thể đạt được bằng cách sử dụng các chất phụ gia hoặc chất đồng kết dính hòa tan trong nước trong công thức của lớp phủ. Ví dụ,

các đồng dung môi hòa tan trong nước như alkylen glycol (ví dụ: etylen glycol, propylen glycol, 2-metyl-2,4-pentandiol) được coi là có lợi cho thời gian mở. Theo một cách khác, các polyme hòa tan trong nước, chẳng hạn như rượu polyvinyl, polyetylen glycol, poly (met) acrylamit và poly 2-etyl oxazolin được đề xuất là hữu ích để kéo dài thời gian mở của các lớp phủ gốc nước. Tuy nhiên, vấn đề chung của các giải pháp cải thiện thời gian mở polyme hòa tan trong nước đã biết là các lớp phủ tạo thành có khả năng chống thấm nước kém. Điều này có nghĩa là trong thực tế, chỉ có thể sử dụng các mức rất thấp, do đó làm giảm hiệu quả của việc cải thiện thời gian mở hoặc thời gian viên ướt. Các chất phụ gia hòa tan trong nước cũng tạo ra một vấn đề khi lớp sơn thứ nhất cần được phủ quá nhiều bởi lớp thứ hai của cùng một loại sơn, chẳng hạn để có đủ độ che phủ của lớp nền. Nói chung, khả năng sơn phủ lại của các loại sơn này kém.

Tài liệu EP 136025 B1 bộc lộ công thức sơn bao gồm các chất đồng trùng hợp hòa tan trong nước có chứa cả nguyên tố ion và không ion. Mặc dù hỗn hợp này có thể cải thiện thời gian mở và khả năng quét của sơn trang trí, nhưng cho những ứng dụng nay đều không được đề cập tới trong dữ liệu liên quan cũng như yêu cầu bảo hộ.

Tài liệu EP 0593151 B1 mô tả một phương pháp tăng cường thời gian mở của lớp phủ gốc nước. Phương pháp này bao gồm việc pha trộn latex acrylic có chứa nhóm chức phản ứng với hợp chất phân tử lưỡng cực dưới sửa đổi có chứa nhóm phản ứng bổ sung cho các nhóm phản ứng của latex polyme. Việc bổ sung hợp chất điều chỉnh thực sự đã nâng cao thời gian mở của sơn đối chứng được pha chế chỉ với latex acrylic. Tuy nhiên, thời gian mở chỉ đạt tối đa 15 phút và không có dữ liệu nào về thời gian mở của lớp thứ hai và khả năng sơn phủ lại của nó.

Tài liệu US 2001/0031826A1 mô tả việc sử dụng polyme nhũ tương để pha chế sơn có độ bóng cao với thời gian mở được cải thiện. Polyme nhũ tương được điều chế bằng cách sử dụng hỗn hợp của monome acrylic (met) với monome chức polyalkylen oxit. Thời gian mở cho sơn được làm bằng các chất đồng trùng hợp này thực sự cao hơn đáng kể hơn 20 phút trong một số ví dụ. Tuy nhiên, không có dữ liệu về khả năng sơn lại của các loại sơn được bộc lộ.

Tài liệu WO 2012130817 A1 mô tả một chế phẩm dạng nước được tạo thành từ hỗn hợp của hai chất phân tán cao phân tử tạo màng, mang lại thời gian mở kéo dài cho lớp thứ nhất và khả năng chống và chặn hóa chất tuyệt vời so với các loại sơn tạm thời thương mại thông thường đã biết. Chất phân tán polyme đầu tiên chứa các nhóm cho liên kết ngang với môi trường xung quanh và chức năng của axit cacboxylic/polyetylen oxit. Chất trùng hợp phân tán thứ hai là từ nhóm polyuretan, polyme vinyl hoặc alkyl.

Bất chấp những tiến bộ đạt được trong tình trạng kỹ thuật, chủ yếu tập trung vào thời gian mở và hiệu suất màng khô của lớp sơn thứ nhất được sử dụng. Tuy nhiên, sơn trang trí và sơn kiến trúc thường được sử dụng dưới dạng hệ thống nhiều lớp để có đủ độ che phủ của lớp nền. Do đó, thời gian mở trong khi thi công lớp thứ hai phải ngang bằng với lớp sơn thứ nhất. Tài liệu WO 2015107163 A1 bộc lộ một công nghệ cho phép thời gian mở của lớp sơn thứ nhất là 22-25 phút. Tuy nhiên, thuộc tính này không còn xuất hiện khi (các) lớp sơn tiếp theo được sử dụng và thời gian mở được giảm xuống khoảng 30 đến 50%. Ngoài ra, độ chảy và độ phẳng của lớp sơn thứ hai được sử dụng kém. Do đó, cần có các chất phủ gốc nước có thời gian mở, độ chảy và độ phẳng tốt trong loại sơn được thi công nhiều lớp.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến chất phân tán polyme vinyl dạng nước để sử dụng trong chế phẩm phủ theo sáng chế. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD này bao gồm các polyme sau:

1) Chất phân tán dạng nước của polyme vinyl P1 có thể đạt được bằng cách trùng hợp nhũ tương gốc tự do của hỗn hợp monome bao gồm:

a) từ 5 đến 20% trọng lượng monome không bão hòa về mặt etylen chức axit M1 hoặc tiền chất của chúng;

b) từ 5 đến 25% trọng lượng monome không bão hòa về mặt etylen M2 chứa polyetylen glycol hoặc nửa monoalkoxy polyetylen glycol;

c) lên đến 90% trọng lượng của các monome không bão hòa về mặt etylen không ion M3 khác với M1 hoặc M2;

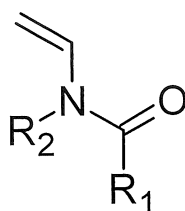
d) 0 đến 10% trọng lượng monome không bão hòa về mặt etylen M4 với một nhóm chức để liên kết ngang sau khi hình thành màng

e) 0 đến 10% trọng lượng của ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA;

trong đó tổng % trọng lượng của $M1 + M2 + M3 + M4 + CTA = 100\%$ trọng lượng;

2) chất phân tán dạng nước hoặc dung dịch của polyme vinyl P2 có được bằng cách đồng trùng hợp gốc tự do của:

a) từ 25 đến 95% trọng lượng của monome không bão hòa về mặt etylen M5 được chọn từ nhóm N-vinyl amit có cấu trúc chung:



trong đó R_1 và R_2 là ankyl từ C_1 đến C_5 và có thể được kết nối để tạo cấu trúc vòng, tốt hơn là N-vinyl pyrrolidon hoặc N-vinyl caprolactam;

b) từ 5 đến 75% trọng lượng của các monome không bão hòa về mặt etylen không ion M3';

c) từ 0 đến 5% trọng lượng của các monome không bão hòa về mặt etylen M4' với một nhóm chức để liên kết ngang sau khi tạo màng;

d) từ 0 đến 10% trọng lượng monome không bão hòa về mặt etylen chức axit M1' hoặc tiền chất của chúng;

e) từ 0 đến 5% trọng lượng của ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA';

trong đó tổng của % trọng lượng của $M5 + M3' + M4' + M1' + CTA' = 100\%$ trọng lượng;

3) polyme vinyl tạo màng P3 dưới dạng chất phân tán dạng nước bao gồm:

i) từ 20 đến 60% trọng lượng của oligome vinyl liên kết ngang có thể phân tán trong nước hoặc tan trong nước OL thu được bằng cách trùng hợp nhũ tương hỗn hợp monome bao gồm:

1) ít nhất một monome không bão hòa về mặt etylen chức axit $M1''$;

2) ít nhất một monome không bão hòa về mặt etylen $M4''$ có nhóm chức tạo liên kết ngang khi tạo màng, không phải là $M1''$;

3) ít nhất một monome không bão hòa về mặt etylen $M3''$ khác $M1''$ và $M2''$, và

5) tùy chọn, ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA'' , và

ii) từ 40 đến 80% trọng lượng của polyme vinyl trọng lượng phân tử cao P4 được điều chế bằng cách trùng hợp nhũ tương, với sự có mặt của oligome vinyl liên kết ngang có thể tan trong nước hoặc phân tán trong nước OL, hỗn hợp monome bao gồm:

1) tùy chọn một monome không bão hòa về mặt etylen chức axit $M1'''$;

2) tùy chọn một hoặc nhiều monome không bão hòa về mặt etylen $M4'''$ có nhóm chức tạo liên kết ngang khi hình thành màng, khác $M1'''$;

3) ít nhất một monome không bão hòa về mặt etylen $M3'''$ khác với $M1'''$ và $M2'''$ và

4) tùy chọn, một hoặc nhiều monome không bão hòa về mặt etylen đa chức để tạo liên kết ngang, $M5'''$, tốt hơn là với lượng nhỏ hơn 5% trọng lượng;

- trong đó tổng trọng lượng của polyme vinyl tạo màng P3 = % trọng lượng của oligome vinyl liên kết ngang tan trong nước hoặc phân tán trong nước OL + % trọng lượng của polyme vinyl có khối lượng phân tử cao P4 = i) + ii) = 100% trọng lượng và

- trong đó tổng khối lượng của polyme vinyl trong chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD = % trọng lượng của polyme vinyl P1 + % trọng lượng polyme vinyl P2 + % trọng lượng của polyme vinyl tạo màng P3 = 100% khối lượng.

Các polyme vinyl P1, P2 và P3 có thể được tổng hợp riêng biệt và có thể được kết hợp bằng cách trộn các chất phân tán dạng nước tương ứng của chúng để tạo nên chất phân tán polyme PD. Tỷ lệ của polyme vinyl P1, P2 so với P3 là (1: 1: 98) đến (65:15:20), tốt hơn là (9: 1: 90) đến (50:10:40), tốt hơn nữa là (25: 1,5 : 73,5) đến (35: 4,5: 60,5) và tốt nhất là từ (27: 2: 70) đến (32: 4: 65).

Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD bao gồm từ 30% trọng lượng đến 60% trọng lượng của polyme vinyl P1 + P2 + P3, phần còn lại trong số những thứ khác là nước, chất hoạt động bề mặt, chất trung hòa và chất diệt khuẩn.

Theo sáng chế, "monome không bão hòa về mặt etylen" có nghĩa là monome có ít nhất một liên kết đôi cacbon-cacbon có thể trùng hợp gốc.

Tiền tố "(met) acryl" khi được sử dụng để gọi tên các hợp chất theo sáng chế bao gồm cả "acryl" và "metacryl" và dùng để chỉ các hợp chất chứa ít nhất một nhóm $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-$ hoặc nhóm $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$, cũng như hỗn hợp của chúng và hỗn hợp của các hợp chất đó.

"Oligome vinyl" có nghĩa là một polyme có trọng lượng phân tử thấp thu được bằng cách trùng hợp gốc của các monome không bão hòa về mặt etylen.

"Polyme vinyl" có nghĩa là một polyme có nguồn gốc từ các monome vinyl có chứa một liên kết đôi cacbon-cacbon.

"Trong đó tổng% trọng lượng của $\text{M1} + \text{M2} + \text{M3} + \text{M4} + \text{CTA} = 100\%$ trọng lượng": có nghĩa là polyme vinyl P1 về cơ bản bao gồm các monome M1, M2, M3, M4 và ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA như đã định nghĩa ở trên. Do đó, tổng trọng lượng của polyme vinyl P1 tương ứng với tổng phần trăm khối lượng của các monome M1, M2, M3, M4 và ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA.

"Trong đó tổng % trọng lượng của $\text{M5} + \text{M3}' + \text{M4}' + \text{M1}'' + \text{CTA}' = 100\%$ trọng lượng": có nghĩa là polyme vinyl P2 về cơ bản bao gồm các monome M5, M3', M4', M1' và ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA'. Như vậy, tổng khối lượng của

polyme vinyl P2 tương ứng với tổng phần trăm khối lượng của các monome M5, M3', M4', M1' và ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA'.

“Tổng trọng lượng của polyme vinyl tạo màng P3 = % trọng lượng của oligome vinyl liên kết ngang có thể phân tán trong nước hoặc hòa tan trong nước OL + % trọng lượng của polyme vinyl cao phân tử P4 = i) + ii) = 100% trọng lượng”: có nghĩa là polyme vinyl tạo màng P3 về cơ bản bao gồm một hợp chất oligome vinyl liên kết ngang có thể phân tán trong nước hoặc hòa tan trong nước OL và một polyme vinyl cao phân tử P4. Do đó, tổng trọng lượng của polyme vinyl tạo màng P3 tương ứng với tổng phần trăm trọng lượng của oligome vinyl liên kết ngang phân tán trong nước hoặc hòa tan trong nước OL và polyme vinyl có khối lượng phân tử cao P4.

“Trong đó tổng trọng lượng của polyme vinyl trong chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD = % trọng lượng của polyme vinyl P1 + % trọng lượng của polyme vinyl P2 + % trọng lượng của polyme vinyl tạo màng P3 = 100% trọng lượng”, có nghĩa là polyme vinyl này về cơ bản bao gồm polyme vinyl P1, polyme vinyl P2 và polyme vinyl tạo màng P3. Theo đó, tổng trọng lượng của polyme vinyl trong chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD tương ứng với tổng phần trăm trọng lượng của polyme vinyl P1, polyme vinyl P2 và polyme vinyl tạo màng P3. Do đó, chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD về cơ bản bao gồm chất phân tán dạng nước của polyme vinyl P1, chất phân tán dạng nước hoặc dung dịch của polyme vinyl P2 và chất phân tán dạng nước của polyme vinyl tạo màng P3.

Quá trình trùng hợp nhũ tương được mô tả trong “Hóa học và công nghệ polyme hóa nhũ tương”, Editor A. van Herk, (2005), Blackwell Publishing Ltd.

Định nghĩa monome

- Monome M1, M1', M1'' và M1'''

Monome không bão hòa về mặt etylen chức axit M1, M1', M1'' và M1''', mỗi loại độc lập, có thể được chọn từ nhóm monome chức axit cacboxylic hoặc tiền chất của nó như axit acrylic, axit metacrylic, axit maleic hoặc các nửa este của nó, fumaric axit hoặc một nửa este của nó, và axit itaconic hoặc một nửa este của nó. Các monome này có thể được sản xuất từ nguyên liệu hóa dầu. Theo một cách khác, chúng có thể

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

Các monome khác có chứa nhóm chức axit, không chứa nhóm cacboxylic có thể là monome sulphat hoặc sulphonic. Như các ví dụ không hạn chế có thể được đề cập đến là axit sulphonic 2-acrylamido-2-metylpropan hoặc muối kiềm, amoniac hoặc amin của chúng và muối natri của sản phẩm cộng của alylglycidyl ete với natri bisulfit, 2-sulfoetyl metacrylat hoặc axit 1- (allyloxy)-2-hydroxypropan-1-sulfonic. Ngoài ra có thể sử dụng các monome chức photphat hoặc photphonat. Ví dụ không giới hạn về các monome như vậy là monoacryloxyetyl photphat, Sipomer® PAM-100 và Sipomer® PAM-200 (cả hai từ Solvay), 10-metacryloyloxydetyl dihydrogen photphat (Kuraray), dimetyl (2-metacryloyloxyetyl) photphonat và dimetyl (2-metacryloyloxypropyl) photphonat hoặc Etyl 2-[4-(đihydroxyphosphoryl)-2-oxabutyl] acrylat.

- Monome M2, M2', M2'' và M2'''

Các monome không bão hòa về mặt etylen chứa polyetylen oxit M2, M2', M2'' và M2''' tốt hơn là bao gồm các monome có công thức chung $R_3-O-(CH_2-CH_2-O)_n-R_2$, trong đó R_3 là acryl hoặc metacryl; R_2 là H hoặc alkyl, tốt hơn là chứa từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, n là số nguyên từ 1 đến 35, tốt hơn là từ 2 đến 20 và tốt nhất là từ 3 đến 15. Các monome không bão hòa về mặt etylen chứa polyetylen oxit tốt hơn nên bao gồm từ 2 đến 50 etylen các đơn vị oxit, tốt hơn là từ 2 đến 20, và tốt nhất là từ 2 đến 15. Các monome tốt hơn là monome polyetylen glycol (met) acrylat hoặc monome mono metoxy (met) acrylat. Các ví dụ thích hợp của monome không bão hòa về mặt etylen chứa polyetylen oxit ii) là metoxy polyetylen glycol 550 metacrylat và metoxy polyetylen glycol 350 metacrylat. Ví dụ như Visiomer® ETMA, Visiomer® MPEG550MA (có sẵn từ Evonik), Bisomer® S20W, Bisomer® PEA6 (có sẵn từ GEO Specialty Chemicals).

- Monome M3, M3', M3'' và M3'''

Các monome không bão hòa về mặt etylen không ion M3, M3', M3'', M3''' và M3'''' tốt hơn là bao gồm styren và các dẫn xuất của styren như alpha-metyl styren, t-butylstyren, vinyl toluen, o-, m-, và p -metylstyren, o-, m- và p-etylstyren, este ankyl của axit acrylic (metylic), este vinyl, vinyl monome chứa nhóm hydroxyl; Các monome được ưu tiên bao gồm các este của axit acrylic và axit metacrylic như n-butyl (met) acrylat, metyl (met) acrylat, etyl (met) acrylat, 2-ethylhexyl (met) acrylat, lauryl (met) acrylat, xycloalkyl (met) acrylat, ví dụ, và acrylat xyclohexyl (met). Este của axit itaconic như dimetyl và di-butyl itaconat. Các monome này có thể được sản xuất từ nguyên liệu hóa dầu. Theo cách khác, chúng có thể có nguồn gốc từ nguyên liệu tái tạo như axit acrylic và axit metacrylic nguồn gốc sinh học. Các ankan được sử dụng trong quá trình ester hóa (chuyển hóa) cũng có thể có nguồn gốc sinh học. Ví dụ không giới hạn về các monome như vậy là Visiomer® Terra C13-MA, Visiomer® Terra C17.4-MA, n-octyl acrylat andisobornyl (met) acrylat. Ngoài ra các dien như 1,3-butadien hoặc isopren; hoặc hỗn hợp của chúng. Ngoài ra, các este vinyl, chẳng hạn như vinyl axetat, vinyl alkanoat hoặc các dẫn xuất của chúng hoặc hỗn hợp của chúng có thể được sử dụng trong chế phẩm monome. Nitril, chẳng hạn như (met) acrylonitril cũng có thể được sử dụng.

- Monome M4, M4', M4'' và M4'''

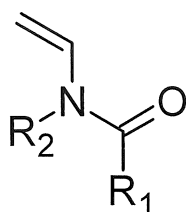
Các monome M4, M4', M4'', M4''' và M4'''', có các nhóm chức khác với nhóm axit, có thể được sử dụng để liên kết ngang sau khi tạo màng. M4, M4', M4'', M4''' và M4'''' có thể giống hoặc khác nhau. Ví dụ về các monome này bao gồm các monomer chức hydroxy như hydroxyetyl (met) acrylat, hydroxypropyl (met) acrylat, hydroxybutyl (met) acrylat, cũng là các monome có nhóm hydroxy ẩn như glycidyl metacrylat. Các nhóm chức hydroxy có thể được liên kết ngang với các polyisoxyanat ở nhiệt độ môi trường tăng nhẹ. Các ví dụ khác bao gồm các dẫn xuất của (met) acrylamit như N-metylol (met) acrylamit. Các ví dụ khác về monome là những chất có chứa nhóm cacbonyl như acrolein, metacrolein, crotonaldehyt, 4-vinylbenzaldehyt, vinyl alkyl xeton từ 4 đến 7 nguyên tử cacbon như vinyl metyl xeton. Các ví dụ khác bao gồm acrylamido pivalaldehyt, metacrylamido pivalaldehyt, 3-acrylamidometyl-anisaldehyt, điaxeton acrylat và điaxeton metacrylat, và các amit chứa keto như điaxeton acrylamit. Các monome có nhóm chức axetoaxetoxy cũng có thể được sử dụng.

dụng. Ví dụ về các monome như vậy là axetoaxetoxyetyl metacrylat, axetoaxetoxyetyl acrylat, axetoaxetoxypropyl acrylat, allyl axetoaxetat và axetoaxetoxybutyl acrylat. Các nhóm chức được ưu tiên của monome M4, tương ứng là M4', M4'', M4''' và M4''', tốt hơn là các nhóm cacbonyl hoặc axetoaxetat.

Theo một phương án được ưu tiên, monome M4, M4', M4'', M4''' và M4'', được chọn từ axetoaxetoxyetyl metacrylat và điaxeton acrylamit, hoặc hỗn hợp của chúng. Các chất liên kết ngang để sử dụng kết hợp với các nhóm chức trên được biết đến bởi những người có tay nghề trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này và bao gồm di hoặc poly amin và hydrazit axit di-hoặc poly cacboxylic. Liên kết ngang có thể xảy ra ở nhiệt độ môi trường hoặc cao hơn. Chất liên kết ngang có thể đã được kết hợp trong chất phân tán của polyme P1, P2 hoặc P3 hoặc có thể được thêm vào ở giai đoạn sau.

- Monome M5

Mỗi monome M5 có thể được chọn độc lập từ nhóm N-vinyl amit, với cấu trúc



chung:

trong đó R₁ và R₂ là alkyl từ C₁ đến C₅ và có thể được kết nối để tạo thành cấu trúc vòng, tốt hơn là N-vinyl pyrrolidon hoặc N-vinyl caprolactam.

- Các chất chuyển chuỗi CTA, CTA' và CTA''

Các chất chuyển chuỗi CTA, CTA', CTA'' được sử dụng để kiểm soát trọng lượng phân tử của polyme P1, P2 và OL. Các chất chuyển chuỗi được ví dụ là butyl mercaptan, axit mercaptopropionic, 2-ethylhexyl mercaptopropionat, n-dodexylmercaptan, t-dodexylmercaptan, n-butyl mercaptopropionat, 2-mercaptoetanol, octyl mercaptan, isodexyl mercaptan, octadexyl mercaptan, axit mercaptoacetic, allyl mercaptopropionat, allyl mercaptoaxetat, crotyl mercaptopropionat, crotyl mercaptoaxetat. Các chất chuyển chuỗi khác, không chứa lưu huỳnh bao gồm hydrocacbon halogen hóa hoặc chất chuyển chuỗi xúc tác. Ngoài ra có thể sử dụng

đime alpha-metyl styren hoặc các chất oligome của đime alpha-metyl styren. Và, một phương pháp khác để tổng hợp polyme có trọng lượng phân tử được xác định rõ là sử dụng diarylethen. Diarylethen thường được sử dụng bao gồm diphenylethen.

ĐỊNH NGHĨA CỦA CÁC POLYMES VINYL P1, P2 và P3

- Polyme vinyl P1

Polyme vinyl P1 có thể thu được bằng cách trùng hợp nhũ tương dung dịch nước gốc tự do với sự có mặt của ít nhất một chất khơi mào gốc tự do và ít nhất một chất hoạt động bề mặt, tùy chọn là chất hoạt động bề mặt có thể đồng trùng hợp, bao gồm một liên kết đôi tự do phản ứng mạnh.

Polyme vinyl P1 có trọng lượng phân tử trung bình, M_n , từ 2.000 đến 120.000g/mol, nhưng tốt hơn là từ 4.000 đến 12.000 và tốt nhất là 5.000 đến 10.000. Trọng lượng phân tử trung bình (M_w) tốt hơn là từ 8.000 đến 50.000 và tốt nhất là 10.000 đến 25.000. Trọng lượng phân tử và phân bố trọng lượng phân tử được xác định bằng sắc ký loại trừ kích thước (SEC) sử dụng THF và axit axetic 2% làm chất rửa giải. Polyme vinyl P1 có độ đa phân tán ưu tiên - được xác định bằng tỷ lệ M_n / M_w - là 1,2 đến 3,0, tốt hơn là 1,5 đến 2,5. Polyme vinyl P1 chứa từ 5 đến 25% trọng lượng, tốt hơn là từ 7 đến 20% trọng lượng và tốt nhất là từ 9 đến 15% trọng lượng của monome không bão hòa về mặt etylen oxit polyetylen M2. Tốt hơn là polyme vinyl P1 có giá trị axit từ 30 đến 150mg KOH/g theo tiêu chuẩn của ISO 3682. Khi sử dụng quá trình trùng hợp nhũ tương trong nước polyme vinyl P1 thu được ở dạng polyme phân tán trong đó các nhóm chức axit của polyme được trung hòa đến giá trị α từ 0,05 đến 0,70, tốt hơn là 0,10 đến 0,25 và độ phân tán trong nước của P1 có pH từ 6,0 đến 8,0, tốt hơn là 6,5 đến 7,5.

Theo một phương án, polyme vinyl P1 có trọng lượng phân tử trung bình từ 2.000 đến 120.000g/mol được xác định bằng sắc ký loại trừ kích thước sử dụng tetrahydrofuran và axit axetic 2% làm chất rửa giải và sử dụng chất chuẩn polystyren, giá trị axit từ 30 đến 150 mg KOH/g theo tiêu chuẩn của ISO 3682 và từ 5 đến 25% trọng lượng của monome không bão hòa về mặt etylen M2 được chọn từ nhóm bao

gồm polyetylen oxit và monoalkoxypolyetylenglycol (met)acrylat so với tổng trọng lượng của polyme P1.

- Polyme vinyl P2

Polyme vinyl P2 là một polyme bổ sung có thể được tạo ra bằng kỹ thuật đồng trùng hợp gốc tự do được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này ở áp suất khí quyển hoặc áp suất cao ở nhiệt độ từ 0 đến 200°C. Ưu tiên rằng polyme vinyl P2 là một chất đồng trùng hợp ngẫu nhiên. Đồng trùng hợp hoặc đồng trùng hợp gradient trong đó các nhóm mặt dây chuyền từ monome A không phân bố đồng đều trong polyme thứ hai không được ưu tiên vì chúng được nghi ngờ là không tạo thành các dung dịch Newton về cơ bản hòa tan trong nước. Tốt hơn là polyme vinyl P2 được tạo ra bằng cách trùng hợp dung dịch trong dung môi hữu cơ có thể dễ dàng loại bỏ bằng phương pháp chưng cất như ví dụ metyl etyl xeton, axeton hoặc iso-propanol hoặc trong dung môi hòa tan trong nước như butylglycol, dietylenglycol mono butyl ete hoặc dietylen glycol mono etyl ete.

Polyme vinyl P2 thường có trọng lượng phân tử trung bình M_w từ 1.000 đến 50.000, tốt hơn là từ 2.000 đến 40.000, tốt hơn nữa là 4.000 đến 25.000 và tốt nhất là từ 8.000 đến 12.500 gr / mol (xác định bằng sắc ký thấm gel sử dụng hexafluoro-iso-propanol làm chất rửa giải và sử dụng chất chuẩn poly (metylmetylacrylat) cho đường chuẩn).

Tốt hơn là polyme vinyl P2 có nhiệt độ chuyển thủy tinh T_g từ -30 đến 180°C. Tốt hơn là T_g ít nhất là 0°C, tốt hơn là ít nhất 20°C, tốt hơn nữa là ít nhất 35°C, và tốt nhất là ít nhất là 45°C. Kết quả tốt thu được với T_g thậm chí trên 60, 70, 80 và hơn 90 và 100°C. Tốt hơn là polyme thứ hai có T_g từ 0 đến 180°C.

Như đã mô tả ở trên, polyme vinyl P2 có các nhóm chức không ion nhưng ưa nước, phát sinh từ các monome M5, cung cấp khả năng hòa tan trong nước.

Theo các đặc tính của lớp phủ dự kiến, tốt hơn là ít nhất 80, tốt hơn nữa là 90 hoặc thậm chí 95% monome M3' trong polyme vinyl P2 có T_g monome thấp hơn 120, tốt hơn là thấp hơn 100, 50 hoặc 20 và tốt hơn là nhỏ hơn -10°C.

Polyme vinyl P2 còn bao gồm 0 - 5% trọng lượng monome liên kết ngang M4' khác với monome M1' và M2'. Lượng hiệu quả của monome M3' nằm trong khoảng từ 5 đến 75% trọng lượng.

Polyme vinyl P2 còn bao gồm 0 - 5% trọng lượng chất chuyển mạch CTA'.

Theo một phương án được ưu tiên nhất, polyme vinyl P2 là chất đồng trùng hợp của N-vinyl pyrrolidon và etyl acrylat. Ngoài ra, chất đồng trùng hợp của N-vinyl caprolactam và etyl acrylat cũng được ưu tiên.

- Polyme vinyl tạo màng P3

Polyme vinyl P3 là một polyme tạo màng thu được bằng cách trùng hợp một polyme vinyl P4 với sự có mặt của một oligome vinyl tan trong nước hoặc phân tán trong nước.

- Chất đồng phân oligome vinyl liên kết ngang có thể phân tán trong nước hoặc hòa tan trong nước

Oligome vinyl liên kết ngang có thể phân tán trong nước hoặc hòa tan trong nước thường là oligome chức axit được cấu trúc từ các monome M1'', M3'' và M4'' và chất chuyển chuỗi CTA''. Tốt hơn là oligome có khối lượng phân tử trung bình M_n nằm trong khoảng từ 500g/mol đến 50.000g/mol, tốt hơn là 2.500g/mol đến 25.000g/mol và tốt nhất là 5.000g/mol đến 15.000g/mol. Số lượng và trọng lượng phân tử trung bình (M_n và M_w) của oligome có thể được xác định bằng cách sử dụng sắc ký thẩm gel sử dụng polyme, chẳng hạn như polystyren, có trọng lượng phân tử đã biết làm chất chuẩn và THF chứa 2% axit axetic làm chất rửa giải. Tốt nhất là oligome vinyl liên kết ngang OL có nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh trong khoảng từ 10 đến 150°C, tốt hơn là từ 20 đến 125°C và tốt nhất là 25 đến 115°C.

T_g của oligome OL ở đây là viết tắt của nhiệt độ chuyển thủy tinh được tính toán và được biết đến nhiều là nhiệt độ tại đó polyme chuyển từ trạng thái thủy tinh, giòn sang trạng thái cao su. Giá trị T_g có thể được tính bằng phương trình Fox nổi tiếng (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1, 123 (1956)), được biết đến nhiều trong lĩnh vực này và được biểu thị bằng công thức:

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

trong đó $W1$, $W2$, $W3$, v.v..., là phần trọng lượng của các chất điện li (1), (2), và (3), v.v..., và $T_g(1)$, $T_g(2)$, $T_g(3)$ là nhiệt độ chuyển thủy tinh của các homopolyme tương ứng của chúng. Các giá trị chuyển tiếp thủy tinh cho các homopolyme được đưa ra trong Sổ tay Polyme, ấn bản thứ 4 (các biên tập viên: J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, John Wiley & Sons, Inc. 1999) được sử dụng để thực hiện phép tính. T_g được tính bằng độ Kelvin có thể dễ dàng được chuyển đổi sang độ C.

Tốt hơn là oligome vinyl OL có số axit ít nhất là 45 mg KOH/g, tốt hơn là ít nhất 50 mg KOH/g và tốt nhất là ít nhất 55 mg KOH/g.

Các phương pháp ảnh hưởng đến trọng lượng phân tử trong quá trình trùng hợp nhũ tương để đạt được số trọng lượng phân tử trung bình mong muốn đã được biết đến bởi những người có tay nghề trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật. Việc kiểm soát trọng lượng phân tử của oligome có thể được cung cấp bằng cách sử dụng các chất chuyển chuỗi như mecaptan và hydrocacbon halogen hóa. Các mecaptan thích hợp bao gồm như axit cacboxylic n-dodecyl mecaptan, n-octyl mecaptan, t-dodecyl mecaptan, 2-mecapto etanol, iso-octyl thioglycolat, axit mecapto cacboxylic C2 đến C8 và các este của chúng như axit 3-mecaptopropionic và axit 2-mecaptopropionic.

Oligome vinyl liên kết ngang OL có thể được điều chế bằng bất kỳ kỹ thuật nào đã biết và có thể bao gồm tổng hợp trực tiếp oligome trong quy trình có nước, tức là có mặt nước (ví dụ bằng cách trùng hợp nhũ tương, trùng hợp huyền phù, trùng hợp vi huyền phù hoặc trùng hợp nhũ tương nhỏ), hoặc bằng cách trùng hợp dung dịch trong đó dung môi có thể là nước hoặc bất kỳ dung môi hữu cơ nào có thể trộn lẫn với nước hoặc được loại bỏ bằng cách chưng cất sau khi oligome được chuyển vào nước. Khi oligome là một đại phân tử, nó có thể được điều chế bằng một số quy trình bao gồm nhưng không giới hạn ở việc sử dụng các tác nhân trùng hợp chuyển mạch công tách thuận nghịch (RAFT), bằng cách sử dụng các chất chuyển chuỗi xúc tác như chuyển chuỗi coban. Ngoài ra đime styren alpha-metyl hoặc các chất đồng phân của đime styren alpha-metyl có thể được sử dụng như được mô tả trong các tài liệu sáng chế US 2007/0043156 A1 và US 6.872.789. Tuy nhiên, một phương pháp khác để tổng hợp

các polyme có trọng lượng phân tử được xác định rõ là sử dụng các quy trình sinh học như sử dụng diaryleten, hoặc các quy trình ở nhiệt độ cao.

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

Tốt hơn là oligome vinyl OL được điều chế bằng quá trình trùng hợp nhũ tương gốc tự do trong nước.

Quy trình trùng hợp gốc tự do có thể được thực hiện theo lô hoặc quá trình trùng hợp bán liên tục.

Quy trình trùng hợp nhũ tương gốc tự do thường sẽ yêu cầu sử dụng chất khơi mào tạo gốc tự do để bắt đầu quá trình trùng hợp. Các chất khơi mào tạo gốc tự do thích hợp bao gồm các peroxit vô cơ như K, Na hoặc amoni persulphat, hydro peroxit, hoặc percacbonat; peroxit hữu cơ, chẳng hạn như axyl peroxit bao gồm benzoyl peroxit, alkyl hydroperoxit như t-butyl hydroperoxit và cumen hydroperoxit; dialkyl peroxit như di-t-butyl peroxit; este peroxy như t-butyl perbenzoat và các loại tương tự; hỗn hợp cũng có thể được sử dụng. Trong một số trường hợp, các hợp chất peroxy được sử dụng một cách thuận lợi khi kết hợp với các chất khử thích hợp (hệ thống oxy hóa khử) như Na hoặc K pyrosulphit hoặc bisulphit, Bruggolite®FF6 (tên thương mại từ L. Brüggemann GmbH & Co. KG) và axit iso-ascorbic. Các hợp chất kim loại như Fe. EDTA (EDTA là etylen điamin tetra axetat) cũng có thể được sử dụng như một phần của hệ thống chất khơi mào oxy hóa khử. Các chất khởi đầu chức năng azo cũng có thể được sử dụng như azobis (isobutyronitril), 2,2'-azo-bis (2-metyl butan nitril) (ANBN); và 4,4'-azobis (axit 4-xyanovaleic). Có thể sử dụng hệ thống khơi mào phân chia giữa pha nước và pha hữu cơ, ví dụ: sự kết hợp của t-butyl hydroperoxit, axit iso-ascorbic hoặc Bruggolite®FF6 và Fe. EDTA. Số lượng chất khơi mào hoặc hệ thống chất khơi mào được sử dụng là thông thường, ví dụ: trong phạm vi 0,05 đến 6% trọng lượng dựa trên tổng (các) monome vinyl được sử dụng. Các chất khơi mào được ưu tiên để điều chế oligome liên kết ngang bao gồm ammonium persulphat, natri

persulphat, kali persulphat, azobis (isobutyronitril) và/hoặc 4,4'-azobis (axit 4-xynovaleric). Hầu hết các chất khơi mào được ưu tiên để điều chế oligome liên kết ngang bao gồm các hệ thống oxy hóa khử và các liên kết phân tử như được mô tả ở trên. Có thể tùy ý thêm một lượng chất khơi mào khác vào cuối quá trình trùng hợp để giúp loại bỏ bất kỳ monome vinyl còn sót lại nào.

Nếu oligome vinyl liên kết ngang OL được tạo ra bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương, chất hoạt động bề mặt có thể được sử dụng để hỗ trợ sự phân tán hoặc tạo nhũ tương của đồng trùng hợp vinyl trong nước (ngay cả khi nó tự phân tán). Chất hoạt động bề mặt thích hợp là chất hoạt động bề mặt ion hoặc không ion. Ví dụ về chất nhũ hóa anion là: kali laurat, kali stearat, kali oleat, natri dexyl sulphat, natri dodexyl sulphat, và natri rosinat. Ví dụ về chất nhũ hóa không ion là alkyl mạch thẳng và phân nhánh và ete glycol polypropylen alkylaryl và thioete và alkyl mạch thẳng và phân nhánh và alkylaryl polypropylen glycol ete và thioete, alkylphenoxy poly(etylenoxy) etanol như sản phẩm cộng của 1 mol nonylphenol vào 5-50 mol của etylen oxit, hoặc muối kiềm hoặc muối amoni của sunfat hoặc photphat của sản phẩm phụ nói trên.

Cũng có thể sử dụng các chất hoạt động bề mặt có chứa nhóm olefinically không bão hòa có thể tham gia vào quá trình trùng hợp gốc tự do. Các chất hoạt động bề mặt có thể trùng hợp thích hợp bao gồm hemi-este của anhydrit maleic có công thức $M + \text{OOC-CH=CHCOOR}$ trong đó R là alkyl từ C6 đến C22 và M + là Na +, K +, Li +, NH₄ +, hoặc amin bậc bốn hoặc proton. Polyoxyetylenalkylphenyl ete có liên kết không bão hòa về mặt etylen được bán dưới tên thương mại Noigen® RN (ví dụ: Montello, Inc.) như NOIGEN™ RN-10, NOIGEN™ RN-20, NOIGEN™ RN-30, NOIGEN™ RN-40 và NOIGEN™ RN-5065 hoặc sulphat của chúng được bán dưới tên thương mại Hitenol® BC (ví dụ Montello, Inc.) như HITENOL® BC-10, HITENOL® BC-1025, HITENOL® BC-20, HITENOL® BC-2020, HITENOL® BC-30. MAXEMUL® 6106 (có sẵn từ Croda), có cả este photphonat và etoxy ưa nước, chuỗi alkyl C18 với nhóm phản ứng acrylat. Các chất hoạt động bề mặt phản ứng đại diện khác có chức năng este photphat thích hợp cho các phản ứng như vậy bao gồm, nhưng không giới hạn ở, MAXEMUL® 6112, MAXEMUL® 5011, MAXEMUL®

5010 (tất cả đều có sẵn từ Croda Industrial Specialties). Các chất hoạt động bề mặt phản ứng thay thế thích hợp để sử dụng với các phương án khác nhau của sáng chế bao gồm natri allyloxy hydroxypropyl sulphonat (có sẵn từ Solvay như SIPOMER® COPS-1), dòng ADEKA REASOAP® SR / ER như ADEKA REASOAP® ER-10, ER-20, ER-30 và ER-40, AkedaReasoap SR-10, SR-20, SR-30 (tất cả đều có sẵn từ Asahi Denka Co., Ltd.) và các dẫn xuất allylsulphosuxinat (chẳng hạn như TREM® LT-40 (có sẵn từ BASF)).

Lượng chất hoạt động bề mặt được sử dụng trong quá trình tổng hợp oligome tốt hơn là từ 0 đến 15% trọng lượng, tốt hơn là từ 0 đến 8% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0 đến 5% trọng lượng, đặc biệt là 0,1 đến 3% trọng lượng.

- Polyme vinyl cao phân tử P4

Tốt hơn là polyme vinyl P4 được điều chế trong quy trình có nước với sự có mặt của oligome vinyl OL liên kết ngang. Trước khi trùng hợp polyme vinyl P4, oligome vinyl liên kết ngang có thể được hòa tan một phần hoặc hoàn toàn. Tốt hơn là polyme vinyl P4 được điều chế bằng quá trình trùng hợp nhũ tương có nước.

Quá trình điều chế polyme vinyl P4 có thể được thực hiện ở một số chế độ bao gồm nhưng không giới hạn ở việc trùng hợp tất cả các oligome vinyl OL và monome M3''' và, tùy chọn M1''' và/hoặc M2''' và/hoặc M4''', trong một mẻ, nạp liệu trước oligome vinyl OL được hòa tan hoặc hòa tan một phần vào lò phản ứng và sau đó cấp liệu các monome trong một hoặc nhiều giai đoạn và/hoặc sử dụng kỹ thuật cấp liệu gradient (hoặc ngược lại), cấp liệu cả hai oligome OL và monome vào lò phản ứng (tùy chọn được nạp liệu trước với một số oligome), điều chế polyme vinyl bằng cách cho monome vào oligome được đưa đồng thời vào lò phản ứng (tùy chọn được nạp liệu trước với một số oligome vinyl) hoặc nạp liệu liên tục hỗn hợp oligome vinyl và các monome vào một lò phản ứng.

Tốt hơn là quá trình trùng hợp gốc tự do để thu được polyme vinyl P4 được thực hiện bằng cách nung nóng các chất trong lò phản ứng đến nhiệt độ trong khoảng từ 30°C đến 100°C và tốt hơn là trong khoảng từ 50°C đến 90°C.

Polyme vinyl P4 có nhiệt độ chuyển thủy tinh từ -70°C đến 50°C , thường cao hơn từ -25°C đến 40°C và ít nhất phải là 25°C , tốt hơn là ít nhất 40°C thấp hơn T_g của oligome vinyl CV. Khối lượng phân tử trung bình theo trọng lượng của polyme vinyl P4 ít nhất phải cao hơn 60.000g/mol , tốt hơn là cao hơn 100.000g/mol .

Polyme vinyl tạo màng P3 bao gồm oligome OL và polyme P4 tốt hơn là ở dạng polyme phân tán trong nước.

Polyme vinyl P3 bao gồm từ 20 đến 60% trọng lượng oligome vinyl OL, tốt hơn là từ 25 đến 55 trọng lượng oligome vinyl OL và tốt nhất là từ 25 đến 52,5 trọng lượng oligome vinyl OL.

Hàm lượng chất rắn phân tán trong nước của polyme vinyl P3 tốt hơn nên nằm trong khoảng từ 20 đến 60% trọng lượng và tốt nhất là trong khoảng từ 30 đến 50% trọng lượng.

- Chất khơi mào

Quá trình trùng hợp gốc tự do sẽ yêu cầu sử dụng chất khơi mào tạo gốc tự do để bắt đầu quá trình trùng hợp. Các chất khơi mào tạo gốc tự do thích hợp bao gồm các peroxit vô cơ như kali-, natri- hoặc amoni persulphat, hydro peroxit, hoặc percarbonat; peroxit hữu cơ, chẳng hạn như axyl peroxit bao gồm benzoyl peroxit, alkyl hydroperoxit như t-butyl hydroperoxit và cumen hydroperoxit; dialkyl peroxit như di-t-butyl peroxit; este peroxy như t-butyl perbenzoat và các loại tương tự; các hỗn hợp cũng có thể được sử dụng. Trong một số trường hợp, các hợp chất peroxy được sử dụng thuận lợi khi kết hợp với các chất khử thích hợp (hệ thống oxy hóa khử) như natri- hoặc kali pyrosulphit hoặc bisulphit, natri formaldehyt sulfoxylat và axit iso-ascorbic. Ngoài ra, có thể sử dụng các chất khử không chứa formaldehyt như Bruggolite® FF6. Các hợp chất kim loại như Fe. EDTA (EDTA là etylen điamin tetra axetat) cũng có thể được sử dụng như một phần của hệ thống chất khơi mào oxy hóa khử. Các chất khơi mào chức azo cũng có thể được sử dụng như azobis (isobutyronitril), 2,2'-azo-bis (2-metyl butan nitril) (ANBN); và 4,4'-azobis (axit 4-xynoaleric). Có thể sử dụng hệ thống khơi mào phân chia giữa pha nước và pha hữu cơ, ví dụ: sự kết hợp của t-butyl hydroperoxit, axit iso-ascorbic và Fe. EDTA. Lượng

chất khơi mào hoặc hệ thống khơi mào được sử dụng là thông thường, ví dụ: trong khoảng 0,05 đến 6% trọng lượng dựa trên tổng (các) monome vinyl được sử dụng. Chất khơi mào được ưu tiên để điều chế polyme vinyl P1, P3 và P4 và oligome vinyl OL bao gồm amoni persulphat, natri persulphat, kali persulphat, azobis (isobutyronitril) và / hoặc 4,4'-azobis(axit 4-xyanovaleic). Có thể tùy ý thêm một lượng chất khơi mào khác vào cuối quá trình trùng hợp để giúp loại bỏ bất kỳ monome vinyl còn sót lại nào.

- Chất hoạt động bề mặt

Khi trùng hợp gốc tự do để tổng hợp P1 và P3 được thực hiện như một phản ứng trùng hợp nhũ tương, chất hoạt động bề mặt phải được sử dụng. Chất hoạt động bề mặt thích hợp là chất hoạt động bề mặt ion hoặc không ion. Ví dụ về chất nhũ hóa anion là: kali laurat, kali stearat, kali oleat, natri dexyl sulphat, natri đodexyl sulphat, và natri rosinat. Ví dụ về chất nhũ hóa không ion là: alkyl mạch thẳng và phân nhánh và ete glycol polypropylen alkylaryl và thioete và alkyl mạch thẳng và phân nhánh và alkylaryl polypropylen glycol ete và thioete, alkylphenoxypoly(etylenoxy)etanol như sản phẩm cộng của 1 mol nonylphenol vào 5-50 mol etylen oxit, hoặc muối kiềm hoặc muối amoni của sulphat hoặc photphat của sản phẩm cộng này

Cũng có thể sử dụng các chất hoạt động bề mặt có chứa nhóm olefinically không bão hòa có thể tham gia vào quá trình trùng hợp gốc tự do. Các chất hoạt động bề mặt có thể trùng hợp thích hợp bao gồm hemi-este của anhydrit maleic có công thức $M^+ - OOC-CH=CHCOOR$, trong đó R là alkyl từ C6 đến C22 và M^+ là Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , hoặc amin bậc bốn hoặc proton. Ete polyoxyetylenalkylphenyl có liên kết không bão hòa về mặt etylen được bán dưới tên thương mại Noigen® RN (ví dụ: Montello, Inc.) như NOIGEN® RN-10, NOIGEN® RN-20, NOIGEN® RN-30, NOIGEN® RN-40 và NOIGEN® RN-5065 hoặc sulphat của chúng được bán dưới tên thương mại Hitenol® BC (ví dụ Montello, Inc.) như HITENOL® BC-10, HITENOL® BC-1025, HITENOL® BC-20, HITENOL® BC-2020, HITENOL® BC-30. MAXEMUL™ 6106 (có sẵn từ Uniquema), có cả tính ưa nước của este photphonat và etoxy, chuỗi alkyl C18 đặt tên với nhóm phản ứng acrylat. Các chất hoạt động bề mặt phản ứng đại diện khác với este photphat có chức thích hợp cho các

phản ứng như vậy bao gồm, nhưng không giới hạn ở, MAXEMUL® 6112, MAXEMUL® 5011, MAXEMUL® 5010 (tất cả đều có sẵn từ Croda Industrial Specialties). Các chất hoạt động bề mặt phản ứng thay thế thích hợp để sử dụng với các phương án khác nhau của sáng chế bao gồm natri alyloxy hydroxypropyl sulphonat (có sẵn từ Solvay như SIPOMER® COPS-1), dòng ADEKA REASOAP® SR/ER như ADEKA REASOAP® ER-10, ER-20, ER-30 và ER-40, AkedaReasoap® SR-10, SR-20, SR-30 (tất cả đều có sẵn từ Asahi Denka Co., Ltd.) và các dẫn xuất alylsulphosuxinat (chẳng hạn như TREM® LT-40 (có sẵn từ BASF)) .

Sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm phủ COA bao gồm polyme chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD.

Chế phẩm phủ COA có thể có độ pH từ 2,0 đến 9,0, tốt hơn là 4,5 đến 8,5, tốt nhất là 7,5 đến 8,0. Tốt hơn là chế phẩm phủ COA được mô tả ở trên có thể được pha chế thành sơn bằng cách thêm các chất phụ gia sơn thông thường. Chế phẩm như vậy vẫn có thể được gọi là chế phẩm phủ. Chế phẩm phủ COA có thể còn bao gồm một hoặc nhiều dung môi hữu cơ giúp tạo màng, chất màu (hữu cơ hoặc vô cơ) và / hoặc các chất phụ gia và chất độn khác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Khi sử dụng dung môi hữu cơ, các dung môi hòa tan trong nước được ưu tiên hơn. Lượng dung môi hữu cơ phải được chọn theo cách để cung cấp chế phẩm phủ có hàm lượng hữu cơ dễ bay hơi (VOC) thấp, và tốt hơn là chứa ít hơn 50g/lít, tốt hơn là ít hơn 30g/lít chế phẩm phủ, bao gồm cả nước của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, được tính theo phương pháp ISO 11890-2 ở dạng sẵn sàng sử dụng.

Theo một phương án, chế phẩm phủ COA bao gồm chất phân tán polyme vinyl có nước có thể bao gồm thêm ít nhất một hoặc nhiều thành phần thông thường được chọn từ bột màu, thuốc nhuộm, chất nhũ hóa, chất hoạt động bề mặt, chất làm dẻo, chất làm đặc, chất ổn định nhiệt, chất làm phẳng, chất chống đóng cặn, chất độn, chất ức chế lắng cặn, chất hấp thụ tia cực tím, chất chống oxy hóa, muối khô, dung môi hữu cơ, chất làm ướt và các chất tương tự, hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một phương án khác, chế phẩm phủ COA cũng có thể bao gồm một hoặc nhiều chất phụ gia phủ bao gồm, nhưng không giới hạn ở, chất làm phẳng, chất lưu

biển, chất chống tắc nghẽn và chất điều khiển lưu lượng như silicon, fluorocarbon, uretan, hoặc xenlulo; chất kéo dài; chất làm phẳng; chất làm ướt và phân tán sắc tố và chất hoạt động bề mặt; chất hấp thụ tia cực tím (UV); chất ổn định ánh sáng UV; chất tạo màu; chất khử bọt và chất chống tạo bọt; chất chống lắng, chất chống chảy và lún; chất chống tạo màng; chất chống tràn và chống nổi; thuốc diệt nấm và mốc; chất ức chế ăn mòn; chất làm dày; chất làm dẻo; chất làm dẻo phản ứng; chất làm khô; chất xúc tác; hoặc các chất kết tụ. Sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm sơn bao gồm chế phẩm phủ và 1-70% trọng lượng chất màu hoặc chất độn. Tốt hơn là chất màu được sử dụng là titan điôxit rutil, tốt nhất là có độ hấp thụ dầu dưới 25g dầu/100 g chất màu theo tiêu chuẩn ASTM D281 - 12 (2016).

Chế phẩm phủ COA theo sáng chế có thể bao gồm thêm: lên đến 20% trọng lượng, tốt hơn là lên đến 15, 10 hoặc 5 trọng lượng của chất liên kết ngang isoxyanat; lên đến 20% trọng lượng, tốt hơn là lên đến 5% trọng lượng của chất liên kết ngang polyhydrazit; lên đến 10% trọng lượng của chất liên kết ngang silan; lên đến 10% trọng lượng của oligome acryloyl (met-).

Như đã đề cập trước đó, các chế phẩm phủ theo sáng chế phù hợp với nhiều mục đích sử dụng khác nhau của chất phủ, ví dụ, như các chế phẩm sơn, tấm, niêm phong và liên kết. Sáng chế được ưu tiên làm sơn lót, sơn phủ hoặc lớp phủ trong. Các chế phẩm phủ có thể được phủ lên bề mặt theo bất kỳ cách nào thuận tiện, chẳng hạn như bằng cách chải, phun hoặc nhúng. Chất nền thích hợp bao gồm kim loại, gỗ, ván, nhựa và da.

Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp tạo chế phẩm phủ COA bao gồm bước pha trộn chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD với ít nhất một hoặc nhiều thành phần thông thường được chọn từ bột màu, thuốc nhuộm, chất nhũ hóa, chất hoạt động bề mặt, chất làm dẻo, chất làm đặc, chất ổn định nhiệt, chất làm phẳng, chất chống đóng cặn, chất độn, chất ức chế lắng cặn, chất hấp thụ tia cực tím, chất chống oxy hóa, muối khô, dung môi hữu cơ, chất làm ướt và các chất tương tự, hoặc hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn là chế phẩm phủ COA là một chế phẩm phủ dạng nước.

Sáng chế cũng đề cập đến công thức sơn bao gồm chế phẩm phủ COA hoặc chứa chất phân tán polyme vinyl PD. Theo một phương án, công thức sơn tốt hơn là công thức có sắc tố.

Sáng chế cũng đề cập đến việc sử dụng chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD để tăng thời gian mở, thời gian mép ướt và / hoặc độ cứng của chế phẩm phủ.

Sáng chế cũng đề cập đến sản phẩm được phủ bằng chế phẩm phủ COA hoặc bằng công thức sơn.

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn bằng các ví dụ nhưng không giới hạn sau đây.

Tất cả các phương án được mô tả trước đó có thể được kết hợp với nhau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phương pháp thử

Hàm lượng chất rắn (SC) được đo bằng cách cân 1 gam chất phân tán trong cốc thiếc và đưa cốc vào tủ sấy lưu thông không khí trong 60 phút ở 125°C. Sự khác biệt về trọng lượng liên quan đến hàm lượng chất dễ bay hơi và phần không bay hơi còn lại là hàm lượng chất rắn. Nếu độ nhớt cao, thêm 1 gam nước trước khi đun. Nếu polyme có chứa dung môi, phương pháp được mô tả không cung cấp các giá trị hàm lượng chất rắn chính xác. Do đó, hàm lượng chất rắn lý thuyết được sử dụng.

Trọng lượng phân tử và trọng lượng phân tử phân bố được xác định bằng phương pháp sắc ký loại trừ kích thước (SEC). Thiết bị SEC sử dụng là hệ thống Alliance bao gồm máy bơm, bộ lấy mẫu tự động và bộ khử khí He (Degasys DG-1210 của Uniflows), được trang bị Cột PLgel 5µm MIXED-C 600x7,5 mm và cột bảo vệ PLgel 5µm (50 x 7,5 mm - Phòng thí nghiệm Polyme). Lò cột (Dụng cụ phân tích độ phân tách) 5 được đặt ở 30°C. Tetrahydrofuran (THF - Extra Dry, Biosolve 206347) + axit axetic 2% (Baker 6052) được sử dụng làm chất rửa giải với tốc độ dòng chảy 0,8ml/phút. Carbon disulfite (Backer) được sử dụng làm chất đánh dấu. Chỉ số khúc xạ của A Waters 410 được sử dụng làm máy dò. Thể tích tiêm là 100µl ở nồng độ 1,5mg/ml. Chất chuẩn poly (styren) (Phòng thí nghiệm Polyme, Easical PS-1, 2010-0501 (M khoảng 580g/mol - 8.500.000g/mol) và Easical PS-2, 2010-0601 (M khoảng 580g/mol– 400.000g/mol)) được sử dụng để hiệu chuẩn bằng cách sử dụng đa thức bậc

ba. Phần mềm được sử dụng để phân tích dữ liệu là Empower (Waters). Để phân tích trọng lượng phân tử của polyme P2, dung dịch rửa giải được thay thế bằng hexafluoro isopropanol và poly (styren) chuẩn bằng poly (metyl metacrylat).

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

Kích thước hạt được xác định bằng hiện tượng tán xạ ánh sáng động sử dụng mô hình Nano –S90 của Malvern Zetasizer. Giá trị trung bình Z được báo cáo là kích thước hạt. Đường kính trung bình z là đường kính thủy động trung bình và được tính toán theo Tiêu chuẩn quốc tế về tán xạ ánh sáng động ISO13321.

Khả năng chịu nước sớm (EWR) được đo bằng cách phủ một màng ướt $80\ \mu\text{m}$ lên biểu đồ đồng bằng Leneta. Sau khi khô trong 24 giờ ở 23°C ở độ ẩm tương đối 45-55%, các giọt nước được đưa lên bề mặt sơn và để trong 0,5, 1 và 2 giờ. Sau thời gian này, nước được loại bỏ bằng vải. Dấu vết dưới dạng phòng rộp được đánh giá trực tiếp và sau 24 giờ sẽ phục hồi. EWR được báo cáo là một trong những lần tiếp xúc với nước trong 1 giờ và phục hồi trong 24 giờ. Thang điểm từ 1 (loại bỏ hoàn toàn hoặc bị phòng rộp hoàn toàn) đến 5 (không có hư hỏng) được sử dụng.

Thời gian mở của sơn được xác định bằng cách áp dụng nó lên biểu đồ Leneta FORM WH với thanh dụng cụ 125 micron trong điều kiện thích nghi: ở 23°C với độ ẩm tương đối 45-55%. Tốc độ bay hơi của sơn nước là $22\ \text{mg/m}^2/\text{giờ}$. Sử dụng tẩy cao su của bút chì có chiều rộng ít nhất là 2mm, các dấu thập hình chữ X được bôi vào lớp sơn ngay sau khi được sơn. Một bàn chải (Elma acryl 93-14 hoặc Pro-Gold Exclusive 7200-12) được đổ đầy sơn mới và sơn thừa được loại bỏ bằng cách cạo dọc theo cạnh của hộp. Bàn chải mới đã nạp liệu được di chuyển hai lần theo hướng dọc của chiều rộng bề mặt và hai lần theo hướng ngang của chiều dài bề mặt tại vị trí của chữ thập hình chữ X. Động tác này được lặp lại 10 lần trên cùng một cây thập tự (“10 bàn chải chéo”). Quy trình này được lặp lại sau một khoảng thời gian một hoặc hai phút ở phần chữ thập tiếp theo, cho đến khi chữ thập vẫn nhìn thấy ngay cả sau 10 lần “cọ chữ thập” (một lần di chuyển = hai lần theo chiều rộng của bề mặt nền và hai lần theo hướng chiều dài của chất nền). Thời gian mở được báo cáo là thời gian mà dấu vết hình chữ thập X trong màng mới được dán có thể được loại bỏ hoàn toàn sau 10

lần “chải chữ thập” trong khoảng thời gian 1 hoặc 2 phút tiếp theo. Khoảng thời gian 2 phút có thể được chọn để có dấu hiệu đầu tiên về thời gian mở; đo thời gian mở chính xác hơn được theo sau bằng cách thực hiện các khoảng thời gian 1 phút.

Độ cứng König được đo theo tiêu chuẩn ASTM D 2457; thi công ước 100µm trên kính, sấy khô ở nhiệt độ phòng và 16h ở 50 ° C.

Khả năng chống chặn sớm được đo bằng cách sơn lớp phủ ở độ dày lớp ước 150µm trên biểu đồ thử nghiệm. Lớp phủ được làm khô trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Khả năng chặn được thử nghiệm trong 4 giờ ở nhiệt độ 50°C, với áp suất 1kg/cm² theo tiêu chuẩn ASTM D4946-89.

Ví dụ 1. Điều chế chất phân tán trong nước của polyme vinyl P1 bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương.

Trong lò phản ứng trùng hợp nhũ tương, được trang bị bộ làm mát, máy khuấy, bình bổ sung monome và bình bổ sung chất khơi mào, một chất tiền nhũ tương được tạo ra như sau: 454 gam nước và 5 gam chất hoạt động bề mặt có thể polyme hóa anion (Resoap® SR-1025) đã được thêm vào và làm nóng đến 70°C. Trong bể cấp liệu, hỗn hợp gồm 117 gam nước, 22,8 gam chất hoạt động bề mặt polyme hóa anion Reasoap® SR-1025 (trước đây là Adeka Corporation) và 0,3 gam natri lauryl sulfat được trộn trong 5 phút. Tiền nhũ tương monome được điều chế bằng cách thêm các nguyên liệu sau vào bình cấp liệu: 109,5 gam metyl metacrylat, 24,2 gam Visiomer® ETMA (etyl triglycol metacrylat, Rohm GmbH) 24,2 gam axit metacrylic, 145,7 gam n-butyl metacrylat, 3,56 octyl mercaptan và 1,75 gam etanol 2-mercapto. Các thành phần của bình cấp liệu được khuấy cho đến khi thu được nhũ tương ổn định.

5% trọng lượng của tiền nhũ tương được định lượng vào lò phản ứng. Lò phản ứng được làm nóng đến 80°C. Khi đạt đến nhiệt độ này, người ta cho dung dịch chứa 0,3 gam amoni persulphat trong 6,3 gam nước vào bình phản ứng. Sau khi chờ 5 phút, lò phản ứng được làm nóng đến 85°C. Việc cấp các monome đã được nhũ tương hóa trước vào lò phản ứng được bắt đầu. Đồng thời, bắt đầu cấp liệu dung dịch khơi mào bao gồm 0,75 gam amoni persulphat trong 15,2 gam nước. Việc định lượng cấp liệu monome được hoàn thành trong 60 phút. Định lượng cấp liệu chất khơi mào mất 70

phút. Các bước hoàn thiện sau đây được thực hiện: Bình cấp liệu được tráng bằng 21,0 gam nước và bình chất khơi mào với 6,7 gam nước. Nhiệt độ được duy trì trong 60 phút nữa sau khi nạp xong. Lô được làm lạnh đến 65°C, và một hỗn hợp gồm 4,0 gam nước trộn với 0,75 gam tertiarybutyl hydroperoxit (dung dịch 70% wtaq.) được thêm vào. Một dung dịch gồm 16,0 gam nước và 0,35 gam natri fomandehit solfoxylat được cho vào bình phản ứng trong thời gian 15 phút. Các thành phần của lò phản ứng được giữ ở nhiệt độ 65°C trong 30 phút nữa. Sau đó, lò phản ứng được làm lạnh đến 25°C. Ở nhiệt độ 25°C, người ta thêm dung dịch 3,1 gam Proxel® AQ (10% dung dịch benzoisothiazolone, ex Lonza) trong 4,0 gam nước, tráng cốc bằng 4,0 gam nước. Người ta cho vào bình phản ứng 1,65 gam dung dịch amoniac 25% trọng lượng trong 4,0 gam nước. Tráng cốc bằng 4,0 gam nước. Người ta thu được một polyme vinyl phân tán cao phân tử trong nước có cả chức etylen oxit và axit cacboxylic với các tính chất sau: SC = 32%; pH = 7,5; monome dư <100 ppm; kích thước hạt = 122 nm. Trọng lượng phân tử được đo là $M_n = 5.000$ và $M_w = 13.200$.

Ví dụ 2. Điều chế dung dịch nước của polyme vinyl P2.

Trong một bình phản ứng trùng hợp, 930,80 gam metyl etyl xeton được thêm vào và đun nóng đến hồi lưu (86°C). Sau đó, một hỗn hợp gồm 31,90 gam metyl etyl xeton và 3,20 gam chất khơi mào Perkadox® AMBN (2,2'-azo bis (2-metylbutyronitril), cũ Nouryon) được thêm song song với 1438,00 gam (N)-vinyl pyrrolidon và 359,30 gam etyl acrylat vào bình phản ứng trong thời gian 3 giờ. Bình phản ứng được giữ ở nhiệt độ hồi lưu trong 30 phút sau phản ứng. Lò phản ứng được làm lạnh xuống 75°C và 1237 gam nước khử khoáng được thêm vào. Bắt đầu chưng cất metyl etyl xeton cho đến khi lượng dư metyl etyl xeton <0,1%. Cuối cùng, nước bổ sung được thêm vào để đạt được hàm lượng chất rắn lý thuyết là 50%. Polyme thứ hai thu được là một dung dịch trong suốt, có độ đục nhẹ và có hàm lượng chất rắn là 49,7%. Nó có trọng lượng phân tử trung bình là 51.300 và số trọng lượng phân tử trung bình là 12.600 g / mol.

Ví dụ 3. Điều chế chất phân tán trong nước của polyme P3.

Bước thứ nhất là tổng hợp chất đồng phân oligome vinyl CV: Một bình phản ứng 7 lít được nạp với 3,089 gam nước khử khoáng và 35,44 gam Reasoap®SR-1025. Các thành phần trong lò phản ứng được làm nóng đến 80°C trong khi tạo ra khí nitơ trong

lò phản ứng. Khí nitơ được duy trì trong toàn bộ quá trình trùng hợp. Tiền nhũ tương được điều chế bằng cách hòa tan 99,21 gam Reasoap®SR-1020 trong 779,8 gam nước đã khử khoáng. Hỗn hợp này được thêm vào dưới sự khuấy trộn 1,297 gam metyl metacrylat, 231 gam điaxeton acrylamit, 164,5 gam axit metacrylic, 294,7 gam n-butyl metacrylat, 22,1 gam n-octyl mercaptan và 11,34 gam etanol 2-mercapto.

5% tiền nhũ tương này đã được thêm vào lò phản ứng. Khi nhiệt độ đạt đến 80°C, 1,754 gam amoni persulphat, hòa tan trong 85,03 gam nước đã khử khoáng, được thêm vào bình phản ứng. Nhiệt độ được tăng lên 85°C và phần còn lại của tiền nhũ tương được định lượng trong khoảng thời gian 60 phút. Cốc có chứa tiềnnhũ tương được tráng bằng 177,2 gam nước khử khoáng. Cốc dung dịch chất khơi mào được tráng bằng 42,51 gam nước. Lô được giữ ở 85°C trong 30 phút, sau đó 124,8 gam amoniac (25% cường độ) hòa tan trong 255,3 gam nước được thêm vào trong khoảng thời gian 30 phút. Độ pH của dung dịch là 8,2. Mẻ được giữ ở 85°C trong 120 phút nữa. Sau thời gian lưu giữ này, các thành phần của lò phản ứng được làm lạnh đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm được lọc qua túi lọc và được bảo quản trong dụng cụ nhận polyetylen. Phân tích cho thấy oligome liên kết ngang có số trọng lượng phân tử trung bình là 7.000g/mol và trọng lượng phân tử trung bình là 16.500g/mol.

Trong bước thứ hai, polyme vinyl P4 được điều chế với sự có mặt của đồng phân vinyl được mô tả ở trên. Một bình phản ứng 7 lít được nạp 4,549 gam dung dịch oligome từ bước ban đầu và được làm nóng đến 45°C trong điều kiện khuấy trong môi trường nitơ. Người ta điều chế được hỗn hợp đơn chức gồm 391,3 gam metyl metacrylat, 933,3 gam n-butyl acrylat, 20,71 gam đivinyl benzen và 43,58 gam styren. 50% hỗn hợp này đã được thêm vào lò phản ứng. Sau khi trộn trong 30 phút, 0,59 gam tertiary-butyl hydroperoxit (dung dịch nước 70%) được thêm vào, tiếp theo là 50% dung dịch chứa 0,0382 gam Sắt (II) sulfat heptahydrat, 0,0478 gam đinatri etylendiamin tetraaxetat khử nước trong 58,16 gam nước khử khoáng. Người ta điều chế dung dịch có 2,533 gam Bruggolite® FF6M (ví dụ L. Brüggemann GmbH & Co. KG) trong 290,5 gam nước đã khử khoáng và thêm 43,95 gam dung dịch này vào bình phản ứng. Lô được tỏa nhiệt đến 54,9°C và được giữ ở 55°C trong 45 phút. Sau thời gian giữ, lò phản ứng được làm lạnh đến 50°C và phần còn lại của các monome được thêm vào. Lô được giữ ở 50°C trong 30 phút. Cốc chứa hỗn hợp monome được tráng

bằng 316,4 gam nước khử khoáng và chất này được thêm vào bình phản ứng. 2,46 gam hỗn hợp tertiary-butyl hydroperoxit (dung dịch nước 70%) và phần còn lại của dung dịch sắt (II) sulfat heptahydrat/đinatri etylendiamin được thêm vào bình phản ứng, tiếp theo là 43,95 gam dung dịch Bruggolite® FF6M. Lô gia nhiệt để tăng nhiệt độ lên 60°C. Sau 15 phút, phần còn lại của dung dịch Bruggolite® FF6M được đưa vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 30 phút. Qua một phễu bổ sung, 64,63 gam dihydrazit adipic đã được thêm vào. Rửa phễu bằng 316,4 gam nước đã khử khoáng. Lô được làm mát đến nhiệt độ môi trường xung quanh. Thêm 21,31 gam Proxel® AQ vào bình phản ứng, sau đó rửa bằng 21,78 gam nước khử khoáng. Lô được lọc qua túi lọc và được bảo quản ở bình chứa phù hợp. Chất phân tán có hàm lượng chất rắn là 39,8, độ pH là 8,1, độ nhớt Brookfield là 198 cPa.s và kích thước hạt là 49 nm. MFFT là 17°C.

Ví dụ 4 và 5 (so sánh): Chế phẩm phủ có nước

Công thức sơn phủ sắc tố trắng được tạo ra bằng cách sử dụng các thành phần từ Bảng 1.

Các bộ phận nghiền được chuẩn bị trong một bình làm lạnh ở nhiệt độ phòng. Bình được trang bị thiết bị khuấy với một cánh quạt phân tán đã được nạp đầy, nước khử khoáng, chất khử bọt, chất phân tán và chất hoạt động bề mặt. Sau đó, titanium dioxide được thêm vào từ từ trong quá trình khuấy tốc độ cao (2.000 - 3.000 vòng/phút, kích thước đĩa 50 mm, đường kính bình 80 mm). Sau khi bổ sung, tiếp tục khuấy trong 30 phút. độ mịn của hạt nghiền nhỏ hơn 10 µm.

Sau khi máy nghiền được chuẩn bị sau đó nó được thêm vào chất kết dính (với chế phẩm theo sáng chế) được khuấy (1.000-1.500 vòng / phút, kích thước đĩa 80 mm, bình chứa đường kính 150 mm) trong bình xả được nạp liệu trước chế phẩm phủ bao gồm chất kết dính. Khi đã sẵn sàng, nước demi, chất khử bọt, chất chống trượt, đồng dung môi, amin, chất diệt khuẩn, chất làm đặc và dung môi lại được thêm vào trong khi khuấy.

Sau một đêm ổn định, thêm chất cô đặc cho đến khi độ nhớt ICI là 2,7-3,0 Poise (10.000 giây-1). Các loại sơn ngày hôm sau được quét cho tất cả các thử nghiệm.

BẢNG 1. Chất phủ có sắc tố (tính bằng gam)

Thành phần	Ví dụ 4	Ví dụ 5 (chế phẩm)	Chức năng, nhà cung cấp
Nước	42.4	42.4	Dung môi
Propylen glycol	10.0	10.0	Đồng dung môi
Disperbyk® 190	11.4	11.4	Chất làm ướt và phân tán, BYK Chemie
Byk® 024	4.1	4.1	Chất khử bọt, BYK Chemie
Kronos® 2190	189	189	Chất màu, Kronos
Chất phân tán từ ví dụ 1	213.6		Chất kết dính
Dung dịch nhựa từ ví dụ 2	13.7	89.5	Chất kết dính
Chất phân tán từ ví dụ 3	369.5	507.3	Chất kết dính
Dowanol® DPM	27	27	Đồng dung môi, Dow Chemical
Nước	78.7	84.7	Dung môi
Surfynol® 104	10	10	Chất khử bọt và làm ướt, Air Products
Byk® 093	8.1	8.1	Chất khử bọt, BYK Chemie
ACRYSOL™RM-2020E	22.5	22.5	Chất cô đặc, Dow Chemical

Bảng 2 cho thấy đặc tính của các công thức sơn phủ sắc tố được trình bày trong Bảng 1.

BẢNG 2. Đặc tính của sơn

	Ví dụ 4	Ví dụ 5 (chế phẩm)
Độ nhớt Brookfield (6-60 rpm, mPa.s)	2300-1870	3100-2000
Độ cứng König (s)	55	61
Lưu lượng (0=tệ, 5=rất tốt)	3-4	3-4
Thời gian mở lớp thứ nhất (phút)	20	17
Thời gian mở lớp thứ hai (phút)		
Operator 1	20	8
Operator 2	18	8
Operator 3	13	7
Operator 4	18	6
Operator 5	20	7
Thời gian mở lớp thứ 2 trung bình (min)	17.8	7.2
Độ kháng nước sớm (0=tệ, 5=rất tốt)	3	3
Độ tạo khối sớm (0=tệ, 5=rất tốt)	4	4

Từ bảng 2, có thể thấy rõ rằng chế phẩm phủ theo sáng chế có thời gian mở vượt trội trong quá trình thi công lớp phủ thứ hai mà không làm giảm các đặc tính của lớp phủ khác.

Yêu cầu bảo hộ

1. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD bao gồm:

- 1) chất phân tán dạng nước của polyme vinyl P1 có được bằng cách trùng hợp nhũ tương gốc tự do của hỗn hợp monome bao gồm:

a) từ 5 đến 20% trọng lượng monome không bão hòa về mặt etylen chức axit M1 hoặc tiền chất của chúng;

b) 5 đến 25% trọng lượng monome không bão hòa về mặt etylen M2 chứa polyetylen glycol hoặc nửa monoalkoxy polyetylen glycol;

c) lên đến 90% trọng lượng monome không bão hòa về mặt etylen không ion M3 khác với M1 hoặc M2;

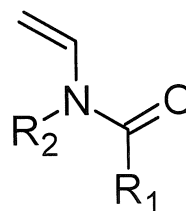
d) 0 đến 10% trọng lượng monome không bão hòa về mặt etylen M4 với một nhóm chức liên kết ngang sau khi hình thành màng;

e) 0 đến 10% trọng lượng ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA;

trong đó tổng % trọng lượng của $M1 + M2 + M3 + M4 + CTA = 100\%$ trọng lượng;

- 2) chất phân tán dạng nước hoặc dung dịch của polyme vinyl P2 có được bằng cách đồng trùng hợp gốc tự do của:

a) từ 25 đến 95% trọng lượng monome không bão hòa về mặt etylen M5 được



chọn từ nhóm N-vinyl amit có cấu trúc chung:

trong đó R_1 và R_2 là alkyl từ C_1 đến C_5 và có thể được nối để tạo cấu trúc vòng, tốt hơn là N-vinyl pyrrolidon hoặc N-vinyl caprolactam;

b) từ 5 đến 75% trọng lượng của monome không bão hòa về mặt etylen không ion M3' khác với M5

c) từ 0 đến 5% trọng lượng monome không bão hòa về mặt etylen M4' với một nhóm chức liên kết ngang sau khi tạo màng

d) từ 0 đến 10% trọng lượng monome không bão hòa về mặt etylen chức axit M1' hoặc tiền chất của chúng;

e) từ 0 đến 5% trọng lượng ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA;

trong đó tổng % trọng lượng của: $M5 + M3' + M4' + M1' + CTA' = 100\%$ trọng lượng;

- 3) polyme vinyl tạo màng P3 dưới dạng chất phân tán dạng nước bao gồm:

i) từ 20 đến 60% trọng lượng oligome vinyl liên kết ngang có thể phân tán trong nước hoặc hòa tan trong nước OL thu được bằng cách trùng hợp nhũ tương hỗn hợp monome bao gồm:

1) ít nhất một monome không bão hòa về mặt etylen chức axit M1'';

2) ít nhất một monome không bão hòa về mặt etylen M4'' có chức năng tạo liên kết ngang khi tạo màng, khác M1'';

3) ít nhất một monome không bão hòa về mặt etylen M3'' khác M1'' và M2'', và

5) tùy chọn, ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA'', và

ii) từ 40 đến 80% trọng lượng polyme vinyl cao phân tử P4 được điều chế bằng cách trùng hợp nhũ tương, với sự có mặt của oligome vinyl liên kết ngang có thể tan trong nước hoặc phân tán trong nước OL, hỗn hợp monome bao gồm:

1) tùy chọn một monome không bão hòa về mặt etylen chức axit M1''';

2) tùy chọn một hoặc nhiều monome không bão hòa về mặt etylen M4''' có chức năng tạo liên kết ngang khi hình thành màng, khác M1''';

3) ít nhất một monome không bão hòa về mặt etylen M3''' khác với M1''' và M2''' và

4) tùy chọn, một hoặc nhiều monome đa chức không bão hòa về mặt etylen để tạo tiền liên kết ngang, M5''', tốt hơn là với lượng nhỏ hơn 5% trọng lượng,

- trong đó tổng khối lượng của polyme vinyl tạo màng P3 = % trọng lượng oligome vinyl liên kết ngang hòa tan trong nước hoặc phân tán trong nước OL + % trọng lượng polyme vinyl có khối lượng phân tử cao P4 = i) + ii) = 100% và

- trong đó tổng trọng lượng của polyme vinyl trong chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD = % trọng lượng polyme vinyl P1 + % trọng lượng polyme vinyl P2 + % trọng lượng polyme vinyl tạo màng P3 = 100% trọng lượng.

2. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD theo điểm 1, trong đó tỷ lệ trọng lượng của polyme vinyl P1, P2 so với P3 nằm trong khoảng từ (1:1:98) đến (65:15:20).

3. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 2 trong đó polyme vinyl P1 có trọng lượng phân tử trung bình từ 2.000 đến 120.000g/mol được xác định bằng phương pháp sắc ký loại trừ kích thước sử dụng tetrahydrofuran và axit axetic 2% làm chất rửa giải và sử dụng các chất chuẩn polystyren, giá trị axit từ 30 đến 150 mg KOH/g theo xác định của ISO 3682 và từ 5 đến 25% trọng lượng monome không bão hòa về mặt etylen M2 được chọn từ nhóm bao gồm polyetylen oxit hoặc monoalkoxypolyetylenglycol (met)acrylat so với tổng trọng lượng của polyme vinyl P1.

4. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3 trong đó polyme vinyl P2 có trọng lượng phân tử trung bình Mn từ 1.000 đến 50.000g/mol được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm gel sử dụng hexafluoro-iso-propanol làm chất rửa giải và sử dụng các chất chuẩn polymetyl metacrylat làm đường chuẩn.

5. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 trong đó polyme vinyl P2 bao gồm ít nhất 80% monome M3' có nhiệt độ chuyển thủy tinh monome Tg thấp hơn 120°C.

6. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5 trong đó polyme vinyl P2 là đồng trùng hợp của N-vinyl pyrrolidon và etyl acrylat hoặc đồng trùng hợp của N-vinyl caprolactam và etyl acrylat.

7. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 trong đó oligome vinyl liên kết ngang có thể tan trong nước hoặc phân tán trong nước OL có giá trị axit ít nhất là 45 mg KOH/g.

8. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD theo một điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7 trong đó oligome vinyl liên kết ngang có thể hòa tan trong nước hoặc phân tán trong nước OL có trọng lượng phân tử trung bình từ 500 đến 50.000g/mol được xác định bằng phương pháp sắc ký loại trừ kích thước bằng cách sử dụng tetrahydrofuran và axit axetic 2% làm chất rửa giải và sử dụng chất chuẩn polystyren cho đường chuẩn.

9. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó oligome vinyl liên kết ngang có thể tan trong nước hoặc phân tán trong nước OL tốt hơn là có nhiệt độ chuyển thủy tinh (T_g) trong phạm vi từ 10 đến 150°C.

10. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó polyme vinyl cao phân tử P4 có nhiệt độ chuyển thủy tinh từ -70°C đến 50°C và ít nhất là 25°C thấp hơn nhiệt độ chuyển thủy tinh của oligome vinyl liên kết ngang có thể phân tán trong nước hoặc tan trong nước OL.

11. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó polyme vinyl cao phân tử P4 có trọng lượng phân tử trung bình cao hơn hoặc bằng 60.000g/mol.

12. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó polyme vinyl tạo màng P3 ở dưới dạng polyme phân tán trong nước và bao gồm từ 20 đến 60% trọng lượng của oligome vinyl liên kết ngang có thể hòa tan trong nước hoặc phân tán dạng nước OL.

13. Chất phân tán polyme vinyl dạng nước PD theo điểm 12, trong đó chất phân tán dạng nước của polyme vinyl P3 có hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 20 đến 60% trọng lượng.

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

15. Phương pháp tạo chế phẩm phủ COA theo điểm 14 bao gồm bước trộn chất phân tán polyme vinyl dạng nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13 với ít nhất một hoặc nhiều thành phần thông thường được chọn từ các chất màu polyme không phải vinyl, thuốc nhuộm, chất nhũ hóa, chất hoạt động bề mặt, chất làm dẻo, chất làm đặc, chất ổn định nhiệt, chất làm phẳng, chất chống đóng cặn, chất độn, chất ức chế lắng cặn, chất hấp thụ tia cực tím, chất chống oxy hóa, muối khô, đồng dung môi hữu cơ, chất làm ướt và các chất tương tự, hoặc hỗn hợp của chúng.