



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
- (51)^{2020.01} C08G 18/50; C09D 4/06; C09D 175/16; (13) B
C08G 18/38; C08G 18/67



1-0043783

-
- (21) 1-2020-04177 (22) 21/12/2018
(86) PCT/EP2018/086524 21/12/2018 (87) WO2019/129692 04/07/2019
(30) PCT/CN2017/118496 26/12/2017 CN
(45) 25/03/2025 444 (43) 26/10/2020 391A
(73) Akzo Nobel Coatings International B.V. (NL)
Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, the Netherlands
(72) SHI, Zheng (CN); WANG, Jianhui (CN); LU, Junbiao (CN); XU, Zhenglin (CN);
XING, Shili (CN).
(74) Công ty TNHH Tư vấn sở hữu trí tuệ Việt (VIET IP CO.,LTD.)
-

- (54) CHẾ PHẨM PHỦ POLYACRYLAT FLO HÓA, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẾ
PHẨM VÀ PHƯƠNG PHÁP TẠO THÀNH LỚP PHỦ CỦA CHẾ PHẨM NÀY

(21) 1-2020-04177

(57) Sáng chế đề xuất chế phẩm nhựa polyuretan acrylat flo hóa và và nhựa polyuretan acrylat, mà, khi đã đông rắn, bền và có các tính chất chống vết bẩn và chống xước. Sáng chế còn đề xuất quy trình điều chế chế phẩm này, có thể được tiến hành với quy trình tổng hợp nhiều thành phần trong một thiết bị, trong đó nhiều thành phần được cùng cho vào để tiến hành đồng thời các phản ứng. Quy trình này đặc biệt phù hợp đối với sản xuất ở quy mô công nghiệp, và mở đối với việc thêm các thành phần phụ gia để điều chỉnh thêm hiệu năng của chế phẩm được điều chế.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến chế phẩm phủ để tạo thành lớp phủ bền, chống vết bẩn và chống xước. Chế phẩm phủ này bao gồm nhựa polyuretan acrylat flo hóa (fluorinated polyuretan acrylate, FPUA) và nhựa polyuretan acrylat (PUA) có thể đóng rắn với chiếu xạ tia cực tím (UV). Sáng chế còn liên quan đến phương pháp điều chế chế phẩm phủ này, và phương pháp tạo thành lớp phủ của chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Với sự phát triển nhanh của công nghệ sơn phủ trong công nghiệp, có nhu cầu ngày càng tăng đối với hiệu năng thỏa đáng của lớp phủ, chẳng hạn như độ bền, khả năng chống vết bẩn, chống xước, v.v., đặc biệt là với các lớp phủ được sử dụng trên nền chất dẻo, kim loại, gỗ và thủy tinh. Thiết bị điện tử như điện thoại di động, máy tính cá nhân và công nghiệp, trợ lý kỹ thuật số, máy ảnh, chất liệu bọc xe ô tô, v.v., đã được sử dụng rộng rãi trong xã hội hiện đại. Bên cạnh việc tận hưởng các chức năng ứng dụng của thiết bị điện tử, người ta muốn giữ bề mặt của thiết bị điện tử sạch và chống mài mòn và trầy xước.

Có nhiều tài liệu và patent đề cập đến các hướng nhằm cải thiện các tính chất chống vết bẩn, chống bám bẩn hoặc chống dấu vân tay của các lớp phủ. Như được đề cập bởi hầu hết các tài liệu tham khảo này, các đặc trưng kỵ nước và kỵ dầu của bề mặt lớp phủ đóng vai trò quan trọng trong việc ngăn không cho vết bẩn, dấu vân tay và chất bám bẩn khác bám vào bề mặt, và làm cho nó dễ được làm sạch bằng cách lau chùi. Như vậy, nhựa flo hóa và các chất phụ gia đã và đang được sử dụng rộng rãi trong các chế phẩm phủ khác nhau để giảm năng lượng bề mặt, và nhờ đó cải thiện hiệu năng chống vết bẩn của lớp phủ tạo thành. Ví dụ, do năng lượng bề mặt thấp, perflopolyete (PFPE) đã và đang được sử dụng trong nhiều quá trình tổng hợp nhựa với vai trò là thành phần quan trọng. Cũng có báo cáo trong các tài liệu tham khảo rằng năng lượng bề mặt thấp của thành phần nhựa giúp cải thiện tác dụng san phẳng của bề mặt lớp phủ tạo thành.

Tuy nhiên, có những thách thức đối với việc sử dụng nhựa flo hóa trong chế

phẩm phủ, đặc biệt là đối với việc ứng dụng các thành phần PFPE trong chế phẩm phủ và các quá trình tổng hợp nhựa liên quan. Các hợp chất gốc flo đã biết là không tương hợp với hầu hết các loại nhựa, điều này khiến khó bào chế chế phẩm phủ bền có các hợp chất gốc flo lẫn nhựa thông thường khác. Hơn nữa, khi PFPE được sử dụng trong chế phẩm phủ, vì nhiệt độ chuyển pha thủy tinh thấp của PFPE, bề mặt lớp phủ và nền phủ tạo thành có xu hướng mềm, và do đó dẫn đến hiệu năng chống xước thấp hơn của lớp phủ tạo thành. Mặc dù các patent và tài liệu tham khảo hiện có đã đề cập việc sử dụng nhựa flo hóa hoặc PFPE để cải thiện các tính chất chống vết bẩn, chống dấu vân tay, cảm giác trơn mượt của lớp phủ hoặc để tạo thành lớp phủ cứng có khả năng chống mài mòn, nền có thể phủ được vẫn bị giới hạn, và vẫn có những giới hạn của các tính chất chống vết bẩn và chống xước tạo thành. Nói chung, các tính chất đạt được theo tình trạng kỹ thuật của sáng chế vẫn chưa đủ thỏa đáng khi xét các tiêu chí công nghiệp đang phát triển nhanh.

Công bố đơn quốc tế số WO 2015/038454 bộc lộ lớp phủ silicon chứa flo để sử dụng trên nền thủy tinh, trong đó PFPE được thêm vào chế phẩm phủ để cải thiện hiệu năng bôi trơn và oxit silic dạng keo được thêm vào chế phẩm để cải thiện hiệu năng chống xước.

Công bố đơn quốc tế số WO 2007/121110 bộc lộ lớp phủ để sử dụng trên nền phủ sàn, bao gồm thành phần PFPE để cung cấp cho nền phủ sàn các tính chất chống nước, dầu hoặc vết bẩn. Tài liệu này đề cập rằng phản ứng chỉ diễn ra tại một đầu của mạch phân tử của PFPE.

Đơn sáng chế Hoa Kỳ số US 2013/0084458 bộc lộ chế phẩm chất phủ cứng bao gồm uretan acrylat, hợp chất polyete chứa flo thứ nhất có nhóm phản ứng tia năng lượng hoạt động thông qua liên kết uretan tại cả hai đầu của mạch phân tử chứa nhóm PFPE, hợp chất polyete chứa flo thứ hai có nhóm phản ứng tia năng lượng hoạt động thông qua liên kết uretan tại một đầu của mạch phân tử chứa nhóm PFPE. Màng phủ cứng này rất tốt về độ trong suốt, chống vết bẩn, bôi trơn, chịu dung môi, chống xước và chống mài mòn, cũng như về khả năng đập.

Đơn sáng chế Nhật Bản số JP 2009256597 bộc lộ nhựa uretan acrylat chứa nhóm PFPE có khả năng truyền độ trong suốt và tính chất chống bám bẩn rất tốt cho màng đã đóng rắn. Sản phẩm phản ứng của hợp chất diol có cấu tạo perflopolyete và

hợp chất diisoxyanat thơm, thu được bằng cách tiến hành phản ứng của hợp chất có nhóm hydroxyl và 5 nhóm (met) acryloyl hoặc nhiều hơn, các hợp chất perflopolyete có các uretan và 10 hoặc nhóm (met) acryloyl hoặc nhiều hơn.

Đơn sáng chế Hoa Kỳ số US 2011/118405 A1 mô tả chế phẩm phủ có thể đóng rắn bằng tia năng lượng hoạt động chứa nhựa có thể polyme hóa theo cơ chế gốc tự do (I) chứa cấu tạo polyme (α) của monome chưa bão hòa có thể polyme theo cơ chế gốc tự do và mạch poly(perfloalkylen ete) (β), và có cấu tạo nhựa trong đó nhiều cấu tạo polyme (α) được liên kết với nhau với mạch poly (perfloalkylen ete) (β) giữa chúng và mỗi cấu tạo polyme (α) có nhóm chưa bão hòa có thể polyme hóa theo cơ chế gốc tự do tại mạch phụ của nó; và chất khơi mào polyme hóa (II).

Patent Hoa Kỳ số US 8552083 B1 mô tả chế phẩm phủ có thể đóng rắn bằng chiếu xạ có chỉ số khúc xạ dưới 1,40 bao gồm (1) oligome perflopolyete có thể đóng rắn có công thức cụ thể, (2) chất pha loãng, (3) chất khơi mào quang, và (4) chất tăng cường bám dính, trong đó chế phẩm có thể đóng rắn bằng chiếu xạ không chứa hợp chất chứa các nhóm $-\text{CF}_3$.

Patent Hoa Kỳ số US 6376572 B1 mô tả việc sử dụng chế phẩm để điều chế màng polyme theo phương pháp gốc tự do có chỉ số khúc xạ dưới 1,400, chế phẩm bao gồm a) perflopolyete có công thức cụ thể, b) từ 0.1 đến 10% kl (% khối lượng) là perflopolyete có công thức cụ thể khác, c) từ 0 đến 30 % kl là các hợp chất được chọn từ c1) hợp chất không chứa flo: (met)acrylic este hoặc vinyl monome không flo hóa; hoặc c2) hợp chất chứa flo: mono(met)acrylat perflopolyete hoặc perfloalkyl mono (met)acrylat, d) từ 0,01 đến 10% kl là chất khơi mào quang và/hoặc chất khơi mào gốc tự do.

Tuy nhiên với sự phát triển của công nghệ sơn phủ, có nhu cầu ngày càng tăng đối với độ bền, các tính chất chống xước và chống vết bẩn của lớp phủ tạo thành. Trong lĩnh vực này vẫn còn thách thức khi lớp phủ phải có các tính chất được đề cập trên đây.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất chế phẩm nhựa flo hóa mà khi đóng rắn, bền và có các tính chất chống vết bẩn và chống xước. Chế phẩm này bao gồm oligome được điều chế từ isoxyanat, diol hoặc polyol, và monome có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm

hydroxyl, và oligome khác được điều chế từ isoxyanat, diol hoặc polyol, diol hoặc polyol flo hóa hoặc perflopolyete chứa ít nhất hai nhóm hydroxyl, và monome có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm hydroxyl.

Quá trình điều chế chế phẩm nhựa flo hóa này được tiến hành trong quy trình tổng hợp nhiều thành phần trong chỉ một thiết bị phản ứng, trong đó nhiều thành phần được cho vào để tiến hành đồng thời nhiều phản ứng. Quy trình này đặc biệt phù hợp để sản xuất ở quy mô công nghiệp, và mở đối với việc bổ sung các thành phần phụ gia để điều chỉnh thêm hiệu năng của chế phẩm được điều chế.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp để tạo thành lớp phủ lên nền.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các mục đích, đặc điểm và ưu điểm trên đây và khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng hơn đối với người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế bằng cách mô tả các phương án của nó trong đó tham khảo các hình vẽ đi kèm.

Các hình FIG. 1, 2, và 3 thể hiện phổ GPC thu được lần lượt theo các ví dụ 1, 2, và 3;

Các hình FIG. 4, 5, và 6 thể hiện phổ IR thu được lần lượt theo các ví dụ 1, 2, và 3;

Các hình FIG. 7, 8, và 9 thể hiện phổ NMR thu được lần lượt theo các ví dụ 1, 2, và 3;

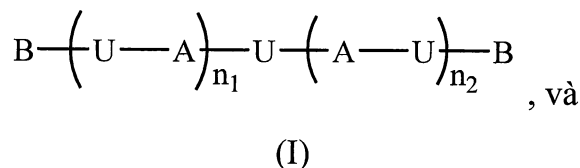
FIG. 10 thể hiện sự so sánh khả năng chống mực gốc dầu đối với các nhựa đóng rắn bằng tia cực tím (nhựa UV) khác nhau.

Mô tả chi tiết sáng chế

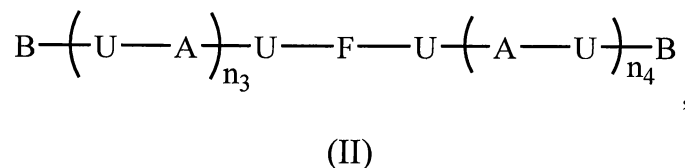
Theo một khía cạnh của sáng chế, chế phẩm phủ được đề xuất. Chế phẩm phủ bao gồm ít nhất hai oligome, trong đó oligome thứ nhất được điều chế từ isoxyanat, diol hoặc polyol, và monome có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm hydroxyl. Oligome thứ hai được điều chế từ isoxyanat, diol hoặc polyol, diol hoặc polyol flo hóa hoặc perflopolyete chứa ít nhất hai nhóm hydroxyl, và monome có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm hydroxyl.

Cụ thể là, chế phẩm phủ theo sáng chế bao gồm:

oligome polyacrylat thứ nhất có cấu trúc (I) sau đây



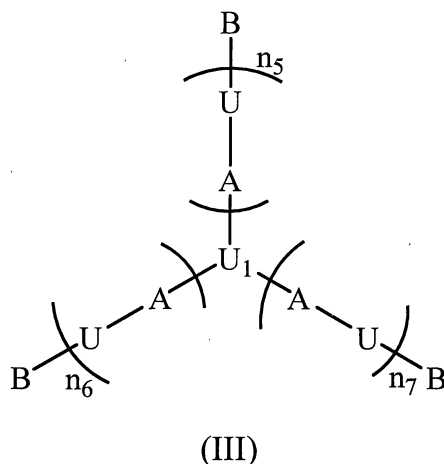
oligome polyacrylat flo hóa thứ hai có cấu trúc (II) sau đây

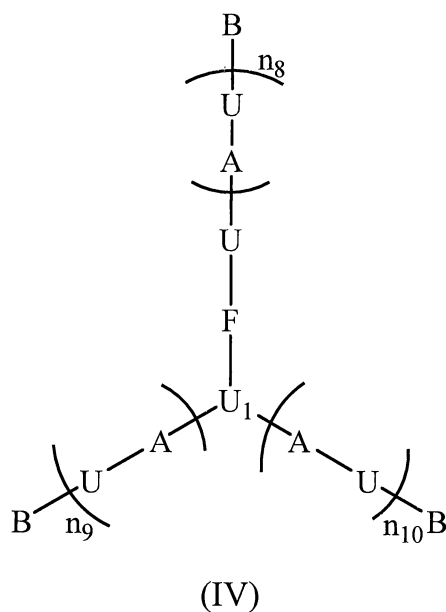


trong đó,

U thể hiện cấu trúc isoxyanat có ít nhất hai nhóm chức $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ trước phản ứng; A thể hiện cấu trúc diol hoặc polyol trước phản ứng; F thể hiện cấu trúc diol hoặc polyol flo hóa hoặc cấu trúc perflopolyete chứa ít nhất hai nhóm hydroxyl trước phản ứng, hoặc hỗn hợp của chúng; B thể hiện cấu trúc monome có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm hydroxyl trước phản ứng, n_1, n_2, n_3 và n_4 là các số nguyên, tổng của n_1 và n_2 nằm trong phạm vi từ 0 đến 20, tổng của n_3 và n_4 nằm trong phạm vi từ 1 đến 20. Cần lưu ý rằng các cấu trúc (I) và (II) không nhất thiết phải đối xứng. n_1, n_2, n_3 và n_4 của các cấu trúc (I) và (II) có thể độc lập với nhau là số nguyên bất kỳ trong phạm vi định nghĩa là tổng của n_1 và n_2 nằm trong phạm vi từ 0 đến 20, tổng của n_3 và n_4 nằm trong phạm vi từ 1 đến 20. Tỷ lệ khối lượng giữa các oligome (I) và (II) trong chế phẩm là từ 90:10 đến 10:90, ưu tiên hơn là từ 70:30 đến 30:70.

Theo khía cạnh khác của sáng chế, chế phẩm phủ bao gồm các oligome có các cấu tạo (III) và (IV) sau đây được đề xuất.





trong đó:

U thể hiện cấu trúc isoxyanat có ít nhất hai nhóm chức --N=C=O trước phản ứng; U_1 thể hiện trime của cấu trúc isoxyanat hai chức trước phản ứng; A thể hiện cấu trúc diol hoặc polyol trước phản ứng; F thể hiện cấu trúc diol hoặc polyol flo hóa hoặc cấu trúc perflopolyete chứa ít nhất hai nhóm hydroxyl trước phản ứng; B thể hiện cấu trúc monome có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm hydroxyl trước phản ứng, n_5 , n_6 , n_7 , n_8 , n_9 và n_{10} là các số nguyên, tổng của n_5 , n_6 , và n_7 nằm trong phạm vi từ 0 đến 20, tổng của n_8 , n_9 và n_{10} nằm trong phạm vi từ 0 đến 20. Tỷ lệ khối lượng giữa các oligome (III) và (IV) trong chế phẩm là từ 90:10 đến 10:90, ưu tiên hơn là từ 70:30 đến 30:70.

Mặc dù chế phẩm theo sáng chế được điều chế bằng quy trình tổng hợp nhiều thành phần trong chỉ một thiết bị phản ứng, và hỗn hợp oligome thu được có thể được sử dụng trực tiếp trong co phủ, trong một số trường hợp, các oligome có thể được cô lập và cung cấp dưới dạng thành phần tinh khiết, thành phần này có thể được thêm vào chế phẩm phủ với vai trò thành phần nhựa chính hoặc thành phần phụ gia.

Đã phát hiện ra rằng mật độ nối đôi của cấu tạo monome B có thể ảnh hưởng đến các tính chất chống vết bẩn và chống xước của lớp phủ tạo thành. Cụ thể là, ví dụ, số nhóm chức nối đôi của cấu tạo monome B ít nhất là 1, ưu tiên hơn là 3 hoặc 5, và ưu tiên hơn là 5, để đạt được các tính chất chống vết bẩn và chống xước thỏa đáng của lớp phủ tạo thành.

Cũng đã phát hiện ra rằng các phân tử cứng và mềm có thể được đưa vào các

oligome theo sáng chế trong quá trình tổng hợp. Nói chung, các phân tử cứng có thể được thêm vào để tăng độ cứng và độ bền của lớp phủ tạo thành, các phân tử mềm có thể được thêm vào để tăng độ dẻo và linh hoạt của màng phủ, và do đó tăng khả năng tự phục hồi của màng phủ tạo thành. Khi được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “cứng” có nghĩa là đặc trưng của phân tử, mà với đặc trưng này, phân tử không có xu hướng cong hoặc uốn khi tiếp nhận lực, và trái lại, thuật ngữ “mềm” có nghĩa là đặc trưng của phân tử mà với đặc trưng này, phân tử có xu hướng uốn cong khi tiếp nhận lực. Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế sẽ hiểu rằng không có giới hạn rõ ràng giữa “cứng” và “mềm”. Việc đưa một phân tử vào các oligome theo sáng chế dẫn đến đặc trưng “cứng” hơn, phân tử được xem là “phân tử cứng,” và ngược lại. Thông thường, ví dụ, các phân tử cứng thích hợp để sử dụng trong sáng chế có thể được chọn từ các polyol có giá trị nhiệt độ chuyển pha thủy tinh (T_g) tương đối thấp hoặc các diol có cấu trúc mạch cacbon tương đối dài; các phân tử mềm thích hợp để sử dụng trong sáng chế có thể được chọn từ các polyol có T_g tương đối cao hoặc các diol có cấu trúc vòng. Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế có thể chọn các phân tử thích hợp bằng cách xác lập các tiêu chuẩn của giá trị T_g , độ dài mạch, v.v., theo từng đòi hỏi thực tế.

Cấu trúc isoxyanat U thích hợp cho sáng chế được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở nhóm bao gồm 1,6-hexan diisoxyanat (HDI), isophoron diisoxyanat (IPDI), 4,4'-diphenyl-metan-diisoxyanat (MDI), 4,4'-dicyclohexylmetan diisoxyanat (HMDI), xylylen diisoxyanat (XDI), tolylen-2,4-diisoxyanat (TDI), và hỗn hợp của chúng;

Cấu trúc trime U_1 thích hợp cho sáng chế được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở các trime của 1,6-hexan diisoxyanat (HDI), isophoron diisoxyanat (IPDI), và hỗn hợp của chúng.

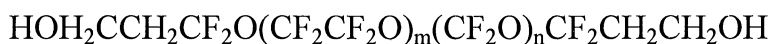
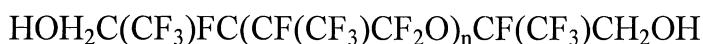
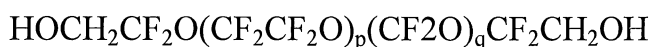
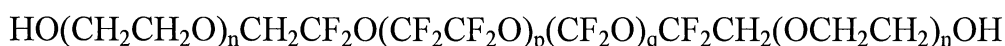
Cấu trúc diol hoặc polyol A thích hợp cho sáng chế được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở nhóm bao gồm các glycol, etylen glycol, dietylen glycol, neopentyl glycol, 1,6-hexandiol, cyclohexandimetanol, polyester diol, polycarbonat diol, polyether diol, PEG200, PEG400, PEG600, PPG1000, v.v., và hỗn hợp của chúng.

Cấu trúc monome B thích hợp cho sáng chế được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở nhóm bao gồm 2-hydroxyetyl(met)acrylat, 2-hydroxypropyl(met)acrylat, 2-hydroxybutyl(met)acrylat, 1-hydroxybutyl(met)acrylat,

neopentylglycolmono(met)acrylat, 1,6-hexandiolmono(met)acrylat, polycarprolacton polyol mono(met)acrylat, pentaerythritolpenta(met)acrylat, dipentaerythritolpenta(met)acrylat và hỗn hợp của chúng.

Cấu trúc perflopolyete hữu dụng trong sáng chế là cấu tạo polyete chứa flo có ít nhất hai nhóm hydroxyl tại mỗi đầu của mạch phân tử của nó. Cấu trúc polyete chứa flo có thể ở dạng mạch thẳng hoặc mạch nhánh, ví dụ, có các cấu trúc $--[CF_2O]--$, $--[CF_2CF_2O]--$, $--[CF_2CF_2CF_2O]--$, $--[CF(CF_3)CF_2O]--$, hoặc tương tự. Nhóm perflopolyete có thể chứa một hoặc nhiều loại đơn vị perflopolyete. Các đơn vị flopolyete có thể được bố trí dưới dạng ngẫu nhiên hoặc khối khi có hai hoặc nhiều đơn vị perflopolyete trong mạch perflopolyete.

Cụ thể là, perflopolyete thích hợp để sử dụng trong sáng chế được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở:



Trong đó m, n, p, q là các số nguyên, m bằng 1 đến 50, n bằng 1 đến 50, p bằng từ 1 đến 5 và q bằng từ 1 đến 5.

Diol hoặc polyol flo hóa thích hợp cho sáng chế được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở cả diol có cấu trúc $OHCH_2(CF_2)_rCH_2OH$, trong đó r bằng từ 2 đến 10. Ví dụ, chúng được chọn từ nhóm bao gồm:

2,2,3,3-tetraflo-1,4-butandiol;

2,2,3,3,4,4,5,5-octaflo-1,6-hexandiol;

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-đodecaflo-1,8-octandiol;

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tetradecaflo-1,9-nonandiol;

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecaflo-1,10-decandiol; và

1H,1H,12H,12H-perflo-1,12-đodecandiol.

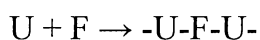
Theo khía cạnh khác của sáng chế, các phương pháp điều chế chế phẩm phủ

theo sáng chế được đề xuất.

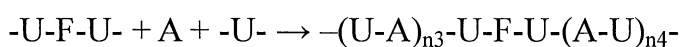
Chế phẩm nhựa theo sáng chế nói chung được điều chế từ diol hoặc polyol flo hóa và/hoặc perflopolyete có ít nhất hai nhóm hydroxyl tại các đầu của mạch phân tử của nó (sau đây gọi là “hợp chất flo hóa (F)”), isoxyanat (U) có ít nhất hai nhóm chức isoxyanat (sau đây gọi là “isoxyanat (U)”), diol hoặc polyol (A) có ít nhất hai nhóm chức hydroxyl (sau đây gọi là “diol hoặc polyol (A)”), và monome (B) có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm hydroxyl (sau đây gọi là “monome (B)”). Quá trình điều chế được tiến hành nội trong một hệ thống tổng hợp nhiều thành phần trong chỉ một thiết bị phản ứng, trong đó nhựa polyuretan acrylat flo hóa (FPUA) và nhựa polyuretan acrylat (PUA) được tạo thành đồng thời từ hợp chất flo hóa (F), isoxyanat (U), và diol hoặc polyol (A), và sau đó phản ứng thêm với monome (B) để chắn cuối mạch. Vì nhiều phản ứng cùng được tiến hành trong một hệ thống nhiều thành phần trong chỉ một thiết bị phản ứng, phương pháp này đặc biệt thích hợp để sản xuất ở qui mô công nghiệp, và cũng linh hoạt về việc thêm các thành phần phụ gia để điều chỉnh thêm hiệu năng của chế phẩm được điều chế.

Cần lưu ý rằng, do quy trình tổng hợp nhiều thành phần chỉ trong một thiết bị phản ứng, sản phẩm thu được thường là hỗn hợp các oligome, có thể được sử dụng để bào chế trực tiếp chế phẩm phủ. Như đã đề cập trên đây, đây là ưu điểm của quy trình theo sáng chế về mặt sản xuất và ứng dụng ở quy mô công nghiệp. Tuy nhiên, trong một số kịch bản, cũng có thể tách một hoặc nhiều trong số các oligome từ sản phẩm của quy trình này, để cung cấp nó (chúng) dưới dạng (các) thành phần nhựa tinh khiết để thêm vào chế phẩm phủ. Công nghệ tách các oligome đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế, do đó sẽ không được đề cập chi tiết trong bản mô tả này.

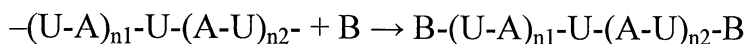
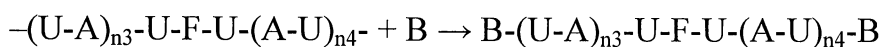
Cụ thể là, isoxyanat (U) phản ứng với hợp chất flo hóa (F) là diol hoặc polyol flo hóa để tạo thành cấu trúc -U-F-U-.



Cấu trúc -U-F-U- thu được, cùng với isoxyanat -U- chưa phản ứng, phản ứng với diol hoặc polyol (A) để tạo thành các cấu trúc $-(U-A)_{n3}-U-F-U-(A-U)_{n4}-$ và $-(U-A)_{n1}-U-(A-U)_{n2}-$;



Các cấu trúc $-(U-A)_{n3}-U-F-U-(A-U)_{n4}-$ và $-(U-A)_{n1}-U-(A-U)_{n2}-$ thu được phản ứng thêm với monome (B) để lần lượt tạo thành chế phẩm $B-(U-A)_{n3}-U-F-U-(A-U)_{n4}-B$ và $B-(U-A)_{n1}-U-(A-U)_{n2}-B$, để chắn cuối mạch của các cấu trúc.



Các phản ứng trên đây có thể được tiến hành theo các bước dưới đây:

a) điều chế dung dịch của diol flo hóa hoặc perflopolyete chứa ít nhất hai nhóm hydroxyl trong dung môi;

b) nhỏ giọt dung dịch của công đoạn a) vào isoxyanat có ít nhất hai nhóm chức isoxyanat, duy trì nhiệt độ từ 50 đến 60°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ, ưu tiên hơn là ở 60°C trong 2 giờ;

c) thêm diol có ít nhất hai nhóm chức hydroxyl vào hỗn hợp của công đoạn b), duy trì nhiệt độ từ 50 đến 60°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ, ưu tiên hơn là ở 60°C trong 2 giờ, để dẫn đến việc kéo dài mạch thích hợp nhờ sự tạo thành các liên kết uretan giữa (U) và (A);

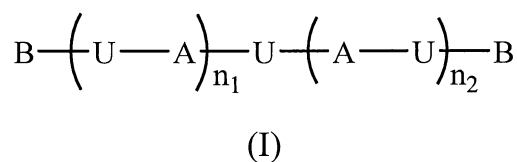
d) thêm monome có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm hydroxyl vào hỗn hợp của công đoạn c), duy trì nhiệt độ từ 80 đến 90°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ, ưu tiên hơn là ở 90°C trong 2 giờ.

Bằng cách chọn các isoxyanat có tính chọn lọc phản ứng khác nhau với các nhóm chức hydroxyl, hoặc kiểm soát các điều kiện phản ứng, chẳng hạn như, ví dụ, vận tốc thêm các thành phần phản ứng, nhiệt độ phản ứng, chất xúc tác và lượng chất xúc tác, cách thêm chất xúc tác, v.v., các cấu trúc (I) và (II) được điều chế theo sáng chế không nhất thiết phải đối xứng. Như đã định nghĩa trên đây, mỗi n_1 , n_2 , n_3 và n_4 trong các cấu trúc (I) và (II) có thể độc lập với nhau là số nguyên bất kỳ trong phạm vi xác định là tổng của n_1 và n_2 nằm trong phạm vi từ 0 đến 20, tổng của n_3 và n_4 nằm trong phạm vi từ 1 đến 20. Tỷ lệ giữa các oligome I và II trong chế phẩm là từ 100:0,01 đến 0:100.

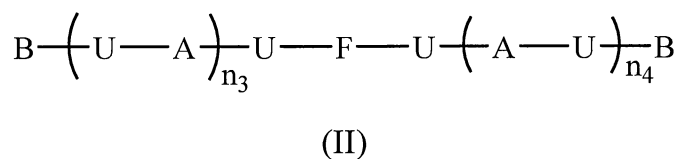
Đã phát hiện ra rằng tỷ lệ giữa các thành phần phản ứng có thể ảnh hưởng đến độ cứng và độ bền của màng phủ tạo thành, do đó có thể tăng các tính chất chống vết bẩn và chống xước của màng phủ tạo thành bằng cách tinh chỉnh tỷ lệ giữa các thành phần phản ứng. Ví dụ minh họa biện pháp điều chỉnh tỷ lệ giữa các thành phần, nhưng

không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế, là hợp chất flo hóa (F) được thêm với tỉ lệ khối lượng định trước, chẳng hạn 2 % khối lượng, sau đó các thành phần khác được trộn thêm vào chế phẩm theo tỉ lệ định trước so với lượng hợp chất flo hóa (F). Người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế có thể chọn các tỉ lệ tương đối phù hợp để đạt các đặc trưng cần thiết của chế phẩm chẳng hạn như chiều dài của mạch polyme, phân tử lượng trung bình số, số đơn vị lặp trong mạch phân tử, v.v. Ví dụ, bằng cách chọn các tỉ lệ tương đối thích hợp của các thành phần, phân tử lượng trung bình số và độ dài mạch của các oligome có thể được thay đổi từ vài trăm đến vài ngàn, kể cả bằng cách thay đổi tỉ lệ mol giữa isoxyanat và diols hoặc polyol, hoặc loại diols hoặc polyols.

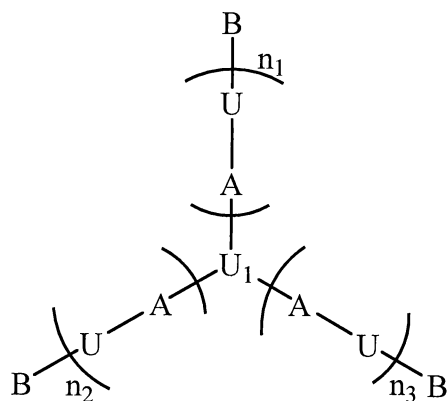
Theo sáng chế, các tác giả sáng chế đã thiết kế các cấu trúc mềm và cứng cho các oligome PUA bằng cách đưa vào các oligome lần lượt các phân tử mềm và cứng trong quá trình tổng hợp, để tạo thành cấu tạo như dưới đây:



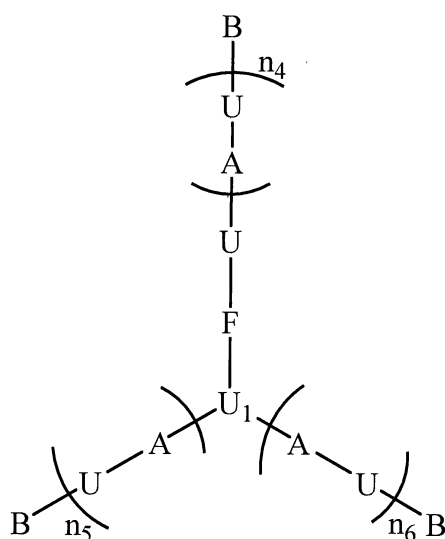
Các oligome FPUA được biến đổi theo cách tương tự. Diol hoặc polyol flo hóa hoặc perflopolyete để sử dụng trong sáng chế chứa ít nhất hai nhóm hydroxyl tại cuối mạch của nó. Các nhóm hydroxyl có thể phản ứng với isoxyanat, và do đó có thể cho phép các nhóm hóa học khác được nhúng vào cấu trúc này. Cấu trúc tạo thành được thể hiện dưới đây.



Bên cạnh các cấu trúc mạch thẳng trên cơ sở các đime như được thể hiện trên đây, các oligome của chế phẩm phủ theo sáng chế cũng có thể được điều chế dưới dạng cấu trúc phân nhánh trên cơ sở các trime, như được thể hiện trong các cấu trúc (III) và (IV) sau đây.



(III)



(IV)

Theo sáng chế, U_1 chỉ trime isoxyanat như trime HDI, trime IPDI, v.v.; các thành phần khác, tức là A, B, U, và F có ý nghĩa tương tự như đã mô tả trên đây. Các cơ chế phản ứng cũng tương tự như đã mô tả trên đây.

Để thu được các cấu trúc trime trên đây, phương pháp điều chế các oligome có cấu trúc phân nhánh trên cơ sở các trime được đề xuất. Phương pháp bao gồm các công đoạn:

- trộn monome có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm hydroxyl với isoxyanat có ít nhất hai nhóm chức isoxyanat, duy trì nhiệt độ từ 50 đến 60°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ, ưu tiên hơn là ở 60°C trong 2 giờ;
- thêm vào hỗn hợp của công đoạn a) diol có ít nhất hai nhóm chức hydroxyl, duy trì nhiệt độ từ 50 đến 60°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ, ưu tiên hơn là

- ở 60°C trong 2 giờ;
- c) điều chế dung dịch của diol flo hóa hoặc perflopolyete chứa ít nhất hai nhóm hydroxyl trong dung môi;
 - d) nhỏ giọt dung dịch của công đoạn c) vào isoxyanat là trime của diisoxyanat, duy trì nhiệt độ từ 50 đến 60°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ;
 - e) thêm hỗn hợp của công đoạn b) vào hỗn hợp của công đoạn d), duy trì nhiệt độ từ 80 đến 90°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ.

Ứng dụng oligome / chế phẩm theo sáng chế

Oligome flo hóa theo sáng chế có thể được thêm vào các chế phẩm phủ để cải thiện các tính chất chống vết bẩn, chống xước, và tác dụng san phẳng của các lớp phủ tạo thành nhờ năng lượng bề mặt thấp của nó, mật độ liên kết ngang cao, và khả năng cấu trúc cho việc nhúng các phân đoạn cứng. Hơn nữa, oligome flo hóa này cũng có thể có ích cho việc cải thiện tính dẻo và tính chất tự phục hồi của lớp phủ tạo thành, trong đó các phân tử mềm như diol hoặc poly-diols tồn tại trong cấu trúc của các oligome.

Các oligome theo sáng chế có thể được sử dụng như thành phần nhựa riêng biệt, hoặc cùng với các nhựa và/hoặc monome khác trong chế phẩm phủ. Các oligome theo sáng chế tương hợp với hầu hết các loại nhựa khác. Do các nối đôi chưa bão hòa có trong cấu trúc của chúng, có thể được đóng rắn với tia cực tím. Do đó các oligome và chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng rộng rãi trong ngành sơn phủ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được minh họa rõ hơn bằng cách tham khảo các ví dụ sau đây. Các ví dụ này nhằm minh họa sáng chế nhưng không được diễn dịch là giới hạn phạm vi của sáng chế theo cách bất kỳ.

Nguyên liệu

Perflopolyete (E-10H, Solvay), dipentaerythritol hexaacrylat (SR399, Sartomer), pentaerythritol acrylat (SR444D, Sartomer), cyclohexandimethanol (CHDM, CAS No. 105-08-8, Sigma-Aldrich), PEG600 (600PU, Clariant), diisoxyanat (HDI và IPDI, Wanhua)) và trime của HDI (HT100, Wanhua).

Phương pháp và thiết bị đo

Phân tử lượng trung bình số (M_n) và phân tử lượng trung bình khối (M_w) của

nhựa được đo bằng phương pháp quang phổ thẩm thấu gel (gel permeation chromatography, GPC). GPC được tiến hành với thiết bị đo khối lượng polyme thương phẩm (tên thiết bị: Agilent 1200). Các mẫu GPC được điều chế bằng cách pha loãng nhựa flo hóa với tetrahydrofuran (THF) đến 0,1 % kl và cho qua bộ lọc 0,5 μm .

Thu được mọi phổ FtIR ở độ phân giải 4 cm^{-1} bằng cách sử dụng thiết bị PerkinElmer Spectrum 100 FTIR với hệ thống ATR. Phạm vi sóng – số được chọn từ 4000 đến 450 cm^{-1} và 32 lần quét được lấy trung bình để giảm nhiễu.

Để kiểm nghiệm NMR, mẫu được hòa tan trong hỗn hợp dung môi gồm CDCl_3 và DMSO, và được đo bằng phương pháp quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân (Nuclear Magnetic Resonance, NMR). Thu được dữ liệu NMR trong hệ thống NMR 400 MHz sử dụng đầu dò 5 mm ở nhiệt độ phòng. Mẫu được đo bằng thí nghiệm 1D (^1H , ^{13}C) và 2D (COSY, HMQC).

Ví dụ 1 – quy trình tổng hợp

HDI (30,86g) và dibutyl thiếc đilaurat (0,3g) và BHT (0,3g) được cho vào bình đáy tròn bốn cổ có lắp máy khuấy và bộ ngưng tụ. Perflopolyete diol (0,6g) được hòa tan trong metyl isobutyl xeton (MiBK) và thêm vào hh và đun nóng đến 60 $^{\circ}\text{C}$. Hỗn hợp được đun ở 60 $^{\circ}\text{C}$ trong 1 giờ. Sau đó cyclohexandimetanol (CHDM) (13,23g) được nhỏ giọt vào hỗn hợp trong vòng một giờ ở 60 $^{\circ}\text{C}$ và hỗn hợp được đun ở 60 $^{\circ}\text{C}$ trong một giờ. Cuối cùng, dipentaerythritol hexaacrylat (DPHA) (246g) được thêm vào từng giọt trong vòng 1 giờ ở 90 $^{\circ}\text{C}$ và hỗn hợp được đun ở 90 $^{\circ}\text{C}$ trong 1 giờ hoặc hơn đến khi nhóm NCO biến mất hoàn toàn.

Kết quả GPC cho thấy phân bố của nhựa được điều chế, như được thể hiện trên FIG. 1. Phổ IR cho thấy các nhóm chức của nhựa được điều chế, như thể hiện trên FIG. 4; phổ NMR cho thấy ^1H và ^{13}C của nhựa được điều chế, như được thể hiện trên FIG. 7.

Ví dụ 2 – quy trình tổng hợp

HDI (50,37g) và dibutyl thiếc đilaurat (0,3g) và BHT (0,3g) được cho vào bình đáy tròn có bốn cổ có lắp máy khuấy và bộ ngưng tụ. Perflopolyete diol (0,6g) được hòa tan trong metyl isobutyl xeton (MiBK) và được thêm vào hỗn hợp và đun nóng đến 60 $^{\circ}\text{C}$. Hỗn hợp được đun ở 60 $^{\circ}\text{C}$ trong một giờ. Sau đó PEG600 (79,89g) được nhỏ giọt vào hỗn hợp trong vòng một giờ ở 60 $^{\circ}\text{C}$ và hỗn hợp được đun ở 60 $^{\circ}\text{C}$ trong

một giờ. Cuối cùng, pentaerythritol acrylat (PETA) (169,74g) được thêm vào từng giọt trong vòng 1 giờ ở 90 °C và hỗn hợp được đun ở 90 °C trong một giờ hoặc hơn đến khi nhóm NCO hoàn toàn biến mất.

Kết quả GPC cho thấy sự phân bố của nhựa được điều chế, như được thể hiện trên FIG. 2. Phổ IR cho thấy các nhóm chức của nhựa được điều chế, như được thể hiện trên FIG. 5; Phổ NMR cho thấy ^1H và ^{13}C của nhựa được điều chế, như được thể hiện trên FIG. 8.

Ví dụ 3 – quy trình tổng hợp

IPDI (9,14g) và dibutyl thiếc dilaurat (0,1g) và BHT (0,1g) được cho vào bình đáy tròn có bốn cổ có lắp máy khuấy và bộ ngưng tụ. Pentaerythritol acrylat (PETA) (20,97g) được nhỏ giọt vào hỗn hợp trong vòng 1 giờ ở 60 °C và hỗn hợp được đun ở 60 °C trong một giờ. Sau đó perfloropolyete diol (69.89g) được hòa tan trong methyl isobutyl xeton (MiBK) và thêm vào hỗn hợp và đun nóng đến 80 °C. Hỗn hợp được đun ở 80 °C trong một giờ để tạo thành oligome tiền flo hóa.

Trime HDI trong BAc (90%) (88,65g) và dibutyl thiếc dilaurat (0,3g) và BHT (0,3g) được cho vào bình đáy tròn có bốn cổ có lắp máy khuấy và bộ ngưng tụ. Oligome tiền flo hóa (0,86g) được thêm vào hỗn hợp và đun nóng đến 60 °C. Hỗn hợp được đun ở 60 °C trong một giờ. Sau đó pentaerythritol acrylat (PETA) (211,32g) được nhỏ giọt vào hỗn hợp trong vòng 1 giờ ở 80 °C và hỗn hợp được đun ở 90 °C trong một giờ hoặc hơn đến khi nhóm NCO hoàn toàn biến mất.

Kết quả GPC cho thấy sự phân bố của nhựa được điều chế, như được thể hiện trên FIG. 3. Phổ IR cho thấy các nhóm chức của nhựa được điều chế, như được thể hiện trên FIG. 6; Phổ NMR cho thấy ^1H và ^{13}C của nhựa được điều chế, như được thể hiện trên FIG. 9.

Ví dụ 4 – tạo thành lớp phủ

Các mẫu của chế phẩm nhựa được điều chế theo ví dụ 1 được đóng rắn riêng biệt và trộn với nhựa khác để tạo thành các màng phủ.

Hai mẫu của nhựa được điều chế theo ví dụ 1 được pha loãng với hỗn hợp dung môi gồm methyl isobutyl xeton (MiBK) và butyl axetat (BAc), phun lên nền PC/ABS, và sau đó đóng rắn lần lượt bằng cách phơi dưới tia cực tím và đun nóng đến 120°C.

Mẫu của nhựa được điều chế theo ví dụ 1 được trộn với nhựa UV khác (EM2692

của Eternal) theo tỉ lệ khối lượng 7:3, phun lên nền PC/ABS, và sau đó đóng rắn bằng cách phơi dưới tia cực tím.

Kết quả cho thấy chế phẩm theo sáng chế có khả năng được đóng rắn hoặc bằng cách phơi dưới tia cực tím hoặc đun nóng ở nhiệt độ khoảng trên 120 °C. Cơ chế đóng rắn kép nào cho phép chế phẩm theo sáng chế trộn với các loại nhựa khác nhau, bao gồm nhựa cứng nóng và nhựa có thể đóng rắn bằng tia cực tím.

Ví dụ 5 – kiểm nghiệm góc tiếp xúc lỏng

Các kiểm nghiệm góc tiếp xúc lỏng được tiến hành đối với nhựa flo hóa theo sáng chế. Góc tiếp xúc dầu và nước của bề mặt màng phủ được đo với thiết bị thương phẩm có tên là Dataphysics OCA20/6.

Hai mẫu nhựa tạo lớp phủ được điều chế để so sánh. Một là nhựa UV thông thường (UX-8800WIBAC20, KAYAKU CHEMICAL(WUXI) CO.,LTD), và một là chế phẩm được điều chế theo ví dụ 1. Cả hai mẫu được phủ lên các nền PC/ABS và đóng rắn bằng cách phơi dưới tia cực tím.

Góc tiếp xúc nước được lần lượt đo trên mặt của các lớp phủ đóng rắn theo phương pháp giọt Sessile. Các giọt nhỏ được xác định là 3 µl/giọt, và nhiệt độ đo khoảng 20°C. Kết quả kiểm nghiệm được thể hiện trên bảng 1 dưới đây.

Góc tiếp xúc n-Hexadecan được đo tương tự với phương pháp tương tự. Các giọt nhỏ được xác định là 2 µl/giọt, và nhiệt độ đo khoảng 20°C. Kết quả kiểm nghiệm cũng được thể hiện trên bảng 1 dưới đây.

Bảng 1: góc tiếp xúc lỏng của các mẫu đã đóng rắn

Nhựa	Góc tiếp xúc nước	Góc tiếp xúc hexadecan
Nhựa UV	64,4	<10
Nhựa flo hóa	110,5	68,7

Ví dụ 6 – Kiểm nghiệm hiệu năng chống mực gốc dầu và chống xước

Các kiểm nghiệm hiệu năng chống mực gốc dầu được tiến hành đối với các polyme flo hóa theo sáng chế.

Hai mẫu nhựa tạo lớp phủ được điều chế để so sánh. Một là nhựa UV thông thường (UX-8800WIBAC20, KAYAKU CHEMICAL(WUXI) CO.,LTD), và một là chế phẩm được điều chế theo ví dụ 1. Cả hai mẫu được phủ lên các nền PC/ABS và

đóng rắn bằng cách phơi dưới tia cực tím.

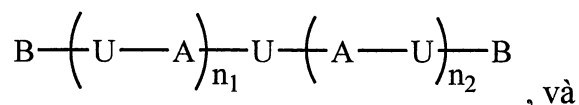
Bút có mực gốc dầu có màu khác nhau được sử dụng để viết và vẽ lên bề mặt của các lớp phủ đã đóng rắn. Ảnh được chụp để cho thấy cảm quan khác nhau của các loại mực được viết lên các lớp phủ cứng như được thể hiện trên (a) và (b) của FIG. 10. Đã thấy rằng mực viết lên lớp phủ cứng của nhựa UV thông thường lan ra và thể hiện như các đường đều đều, và mực viết lên lớp phủ đã đóng rắn của chế phẩm được điều chế theo ví dụ 1 ít lan ra, và thay vào đó, thu lại thành các hạt lỏng nhỏ, điều này cho thấy bề mặt phủ sau có khả năng chống mực gốc dầu rất mạnh. Mực gốc dầu viết lên lớp phủ đã đóng rắn được tạo thành với chế phẩm theo ví dụ 1 dễ dàng bị xóa sạch và hầu như không để lại vết bẩn (không thể hiện trên hình).

Hiệu năng chống xước của các lớp phủ được kiểm nghiệm bằng cách cào các lớp phủ 500 lần với bụi nhùi thép với tải 1Kg. Khi kiểm nghiệm, lớp phủ đã đóng rắn được tạo thành với chế phẩm được điều chế theo ví dụ 1 vẫn thể hiện khả năng chống mực gốc dầu rất tốt và không có dấu xước nào được nhận ra, như được thể hiện trên phần (c) của FIG. 10.

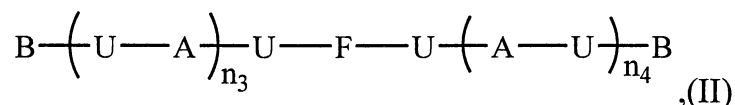
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm phủ bao gồm:

(a) oligome polyacrylat có cấu trúc (I) sau đây



(b) oligome polyacrylat flo hóa có cấu trúc (II) sau đây



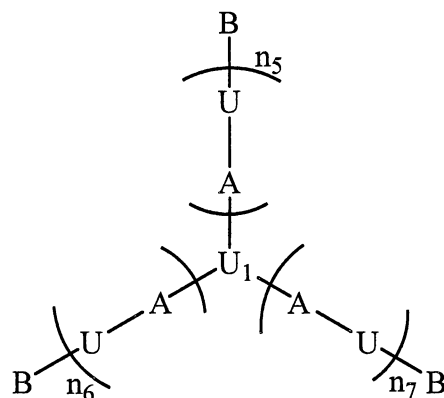
trong đó,

U thể hiện cấu trúc isoxyanat có ít nhất hai nhóm chức $-N=C=O$ trước phản ứng; A thể hiện cấu trúc rượu hai chức (điol) hoặc rượu đa chức (polyol) trước phản ứng; F thể hiện thể hiện cấu trúc diol hoặc polyol clo hóa, hoặc cấu trúc perflopolyete chứa ít nhất hai nhóm hydroxyl trước phản ứng, hoặc hỗn hợp của chúng; B thể hiện cấu trúc monome có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm hydroxyl trước phản ứng; n_1, n_2, n_3 và n_4 là các số nguyên, tổng của n_1 và n_2 nằm trong phạm vi từ 0 đến 20, tổng của n_3 và n_4 nằm trong phạm vi từ 1 đến 20,

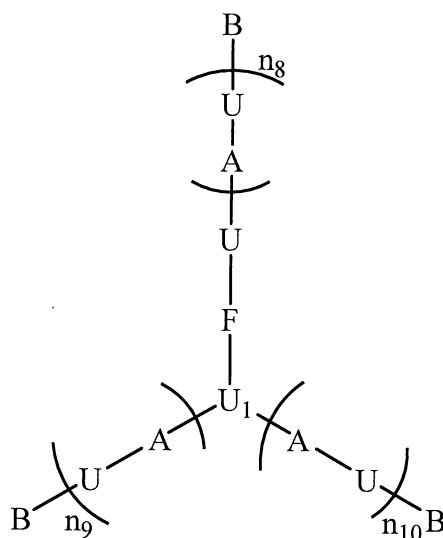
trong đó tỉ lệ khối lượng giữa các oligome (I) và (II) là từ 90:10 đến 10:90.

2. Chế phẩm phủ theo điểm 1, trong đó tỉ lệ khối lượng giữa các oligome (I) và (II) là từ 70:30 đến 30:70.

3. Chế phẩm phủ bao gồm các oligome (III) và (IV) sau đây



(III)



(IV)

trong đó,

U thể hiện cấu trúc isoxyanat có ít nhất hai nhóm chức --N=C=O trước phản ứng; U_1 thể hiện trime của cấu trúc isoxyanat hai chức trước phản ứng; A thể hiện cấu trúc diol hoặc polyol trước phản ứng; F thể hiện cấu trúc diol hoặc polyol flo hóa, hoặc cấu trúc perflopolyete chứa ít nhất hai nhóm hydroxyl trước phản ứng, hoặc hỗn hợp của chúng; B thể hiện cấu trúc monome có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm hydroxyl trước phản ứng; n_5, n_6, n_7, n_8, n_9 và n_{10} là các số nguyên, tổng của n_5, n_6 , và n_7 nằm trong phạm vi từ 0 đến 20, tổng của n_8, n_9 và n_{10} nằm trong phạm vi từ 0 đến 20,

trong đó tỉ lệ khối lượng giữa các oligome (III) và (IV) là từ 90:10 đến 10:90.

4. Chế phẩm phủ theo điểm 3, trong đó tỉ lệ khối lượng giữa các oligome (III) và (IV) là từ 70:30 đến 30:70.
5. Chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó U có nguồn gốc từ cấu trúc diisoxyanat được chọn từ nhóm bao gồm 1,6-hexan diisoxyanat, isophoron diisoxyanat, 4,4'-diphenyl-metan-diisoxyanat, 4,4'-dicyclohexylmetan diisoxyanat, xylylen diisoxyanat, tolylen-2,4-diisoxyanat, và hỗn hợp của chúng.
6. Chế phẩm phủ theo điểm 3, 4, trong đó U_1 có nguồn gốc từ trime của cấu trúc diisoxyanat được chọn từ các trime của 1,6-hexan diisoxyanat, isophoron diisoxyanat, và hỗn hợp của chúng.

7. Chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó A có nguồn gốc từ cấu trúc diol hoặc cấu trúc polyol được chọn từ nhóm bao gồm glycol, etylen glycol, dietylen glycol, neopentyl glycol, 1,6-Hexandi-ol, cyclohexandimetanol, polyeste diol, polycarbonat diol, polyete diol, PEG200, PEG400, PEG600, PPG1000, và hỗn hợp của chúng.
8. Chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó B có nguồn gốc từ cấu trúc hydroxyl (met)acrylat chứa ít nhất một nhóm (met)acryloyl và một nhóm hydroxyl, được chọn từ nhóm bao gồm 2-hydroxyetyl(met)acrylat, 2-hydroxypropyl(met)acrylat, 2-hydroxybutyl(met)acrylat, 1-hydroxybutyl(met)acrylat, neopentylglycolmono(met)acrylat, 1,6-hexandi-olmono(met)acrylat, polycarprolacton polyol mono(met)acrylat, pentaerythritolpenta(met)acrylat, đipentaerythritolpenta(met)acrylat, và hỗn hợp của chúng.
9. Chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó F được chọn từ nhóm bao gồm:
 2,2,3,3-tetraflo-1,4-butandi-ol;
 2,2,3,3,4,4,5,5-octaflu-1,6-hexandi-ol;
 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-đodecaflu-1,8-octandi-ol;
 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tetradecaflu-1,9-nonandi-ol;
 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecaflu-1,10-decandi-ol; và
 1H,1H,12H,12H-Perflu-1,12-đodecandi-ol.
10. Chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó F được chọn từ nhóm bao gồm:
 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$
 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 $\text{HOH}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{FC}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$
 $\text{HOH}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$
 $\text{HOH}_2\text{CCF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 $\text{HOH}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 $\text{HOH}_2\text{CCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 trong đó m bằng từ 1 đến 50, n bằng từ 1 đến 50, p bằng từ 1 đến 5, q bằng từ 1

đến 5.

11. Phương pháp điều chế chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 2 và từ 5 đến 10, bao gồm các công đoạn:
 - a) điều chế dung dịch của diol hoặc polyol flo hóa, perflopolyete chứa ít nhất hai nhóm hydroxyl, hoặc hỗn hợp của chúng trong dung môi;
 - b) nhỏ giọt dung dịch của công đoạn a) vào isoxyanat có ít nhất hai nhóm chức isoxyanat, duy trì nhiệt độ từ 50 đến 60°C trong từ 1 đến 2 giờ;
 - c) thêm diol hoặc polyol vào hỗn hợp của công đoạn b) duy trì nhiệt độ từ 50 đến 60°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ;
 - d) thêm monome có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm hydroxyl vào hỗn hợp của công đoạn c), duy trì nhiệt độ từ 80 đến 90°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ.
12. Phương pháp điều chế chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm 3, 4 và 5 đến 10, bao gồm các công đoạn:
 - a) trộn monome có ít nhất một nối đôi và ít nhất một nhóm hydroxyl với isoxyanat có ít nhất hai nhóm chức isoxyanat, duy trì nhiệt độ từ 50 đến 60°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ;
 - b) thêm vào hỗn hợp hỗn hợp của công đoạn a) diol hoặc polyol, duy trì nhiệt độ từ 50 đến 60°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ;
 - c) điều chế dung dịch của diol hoặc polyol flo hóa, perflopolyete chứa ít nhất hai nhóm hydroxyl, hoặc hỗn hợp của chúng trong dung môi;
 - d) nhỏ giọt dung dịch của công đoạn c) vào isoxyanat là trime của diisoxyanat, duy trì nhiệt độ từ 50 đến 60°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ;
 - e) thêm hỗn hợp của công đoạn b) vào hỗn hợp của công đoạn d), duy trì nhiệt độ từ 80 đến 90°C trong thời gian từ 1 đến 2 giờ.
13. Phương pháp tạo thành màng phủ lên nền, bao gồm phủ chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8 lên nền và sau đó đóng rắn chế phẩm phủ trên nền.

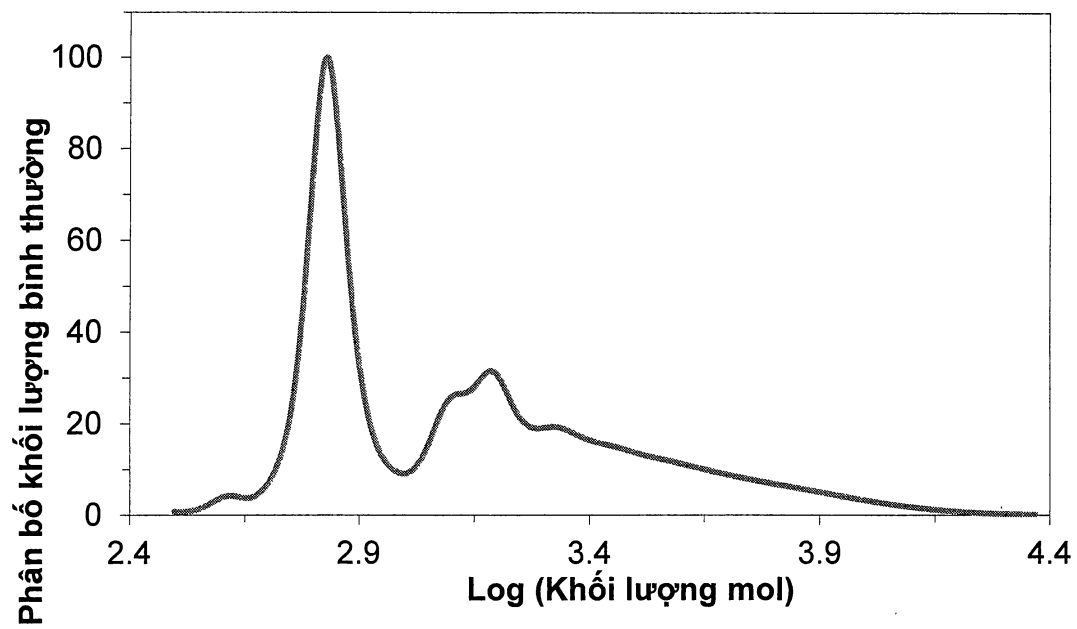
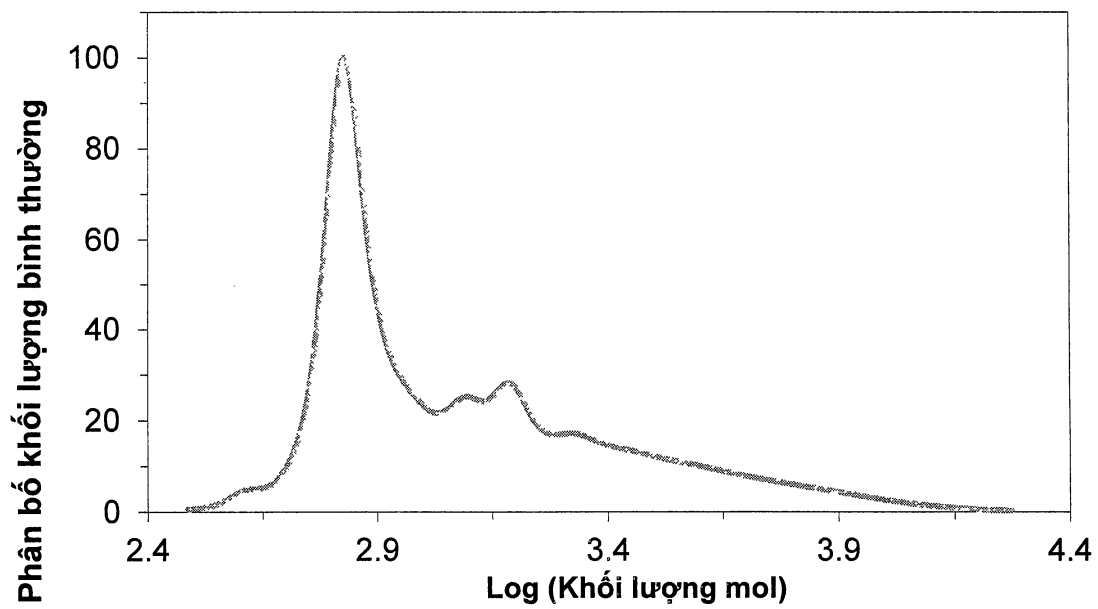
FIG. 1FIG. 2

FIG. 3

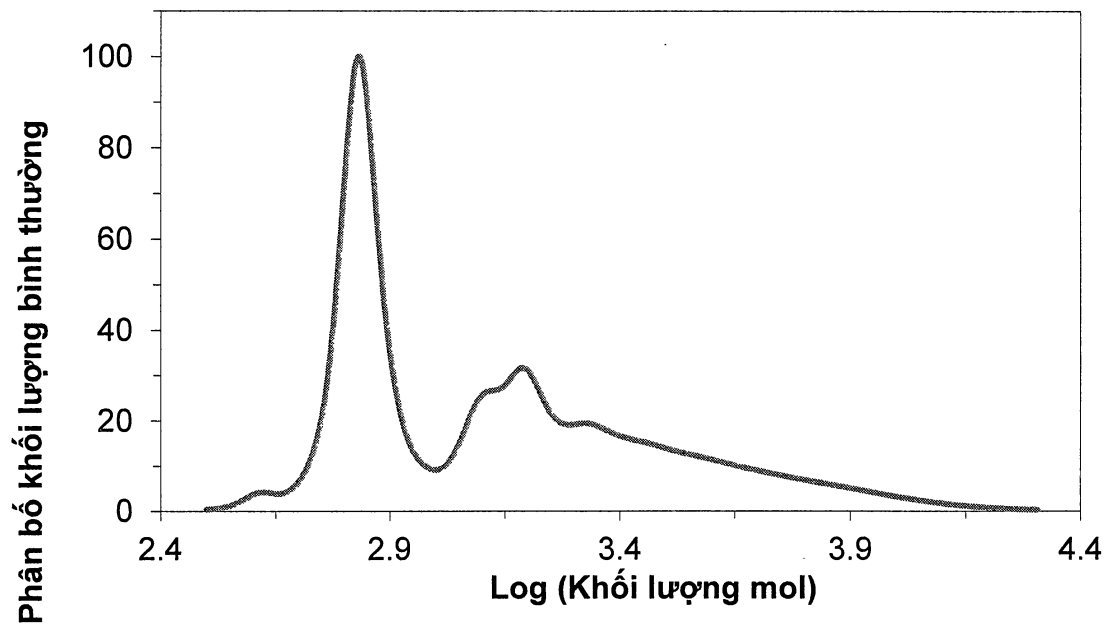


Fig. 4

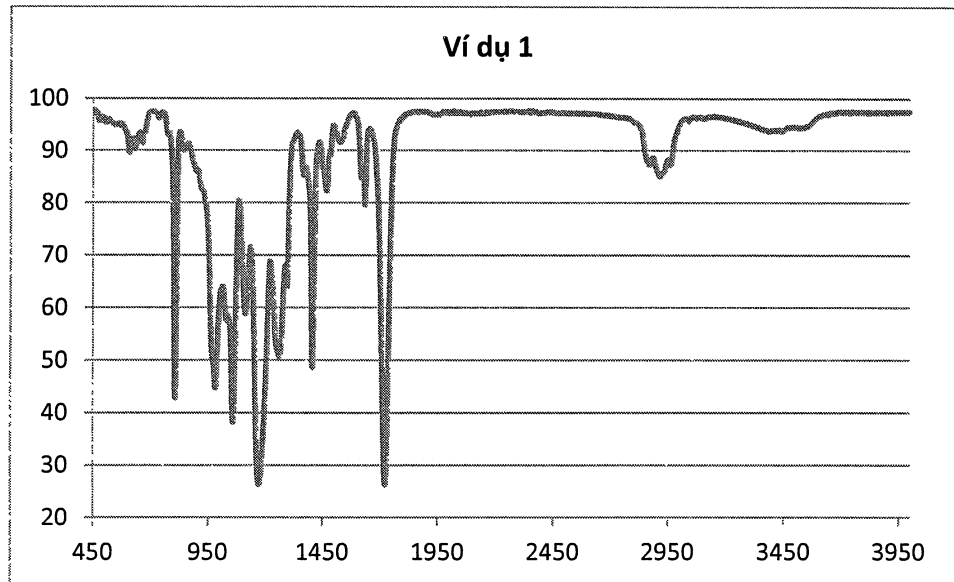


FIG. 5

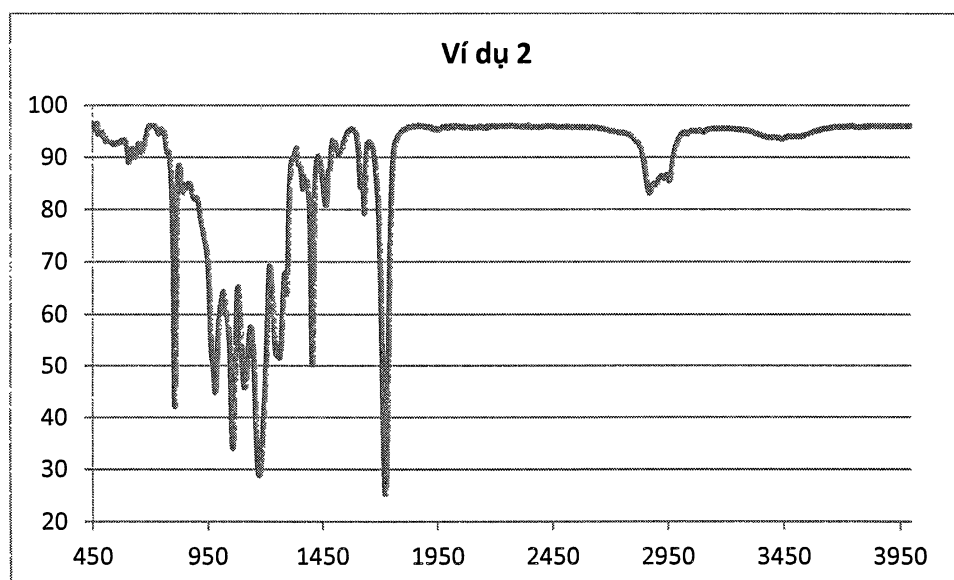


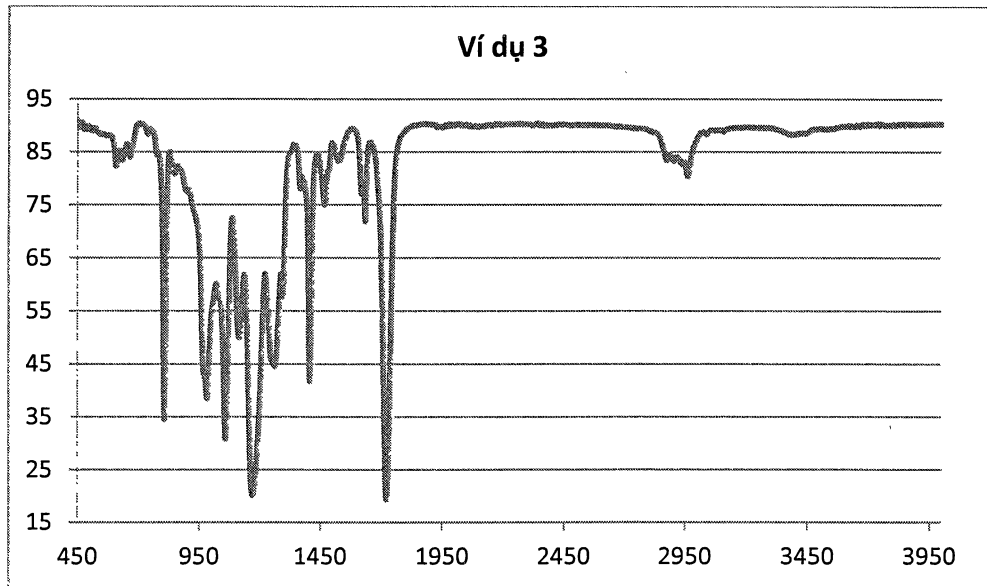
FIG. 6

Fig. 7

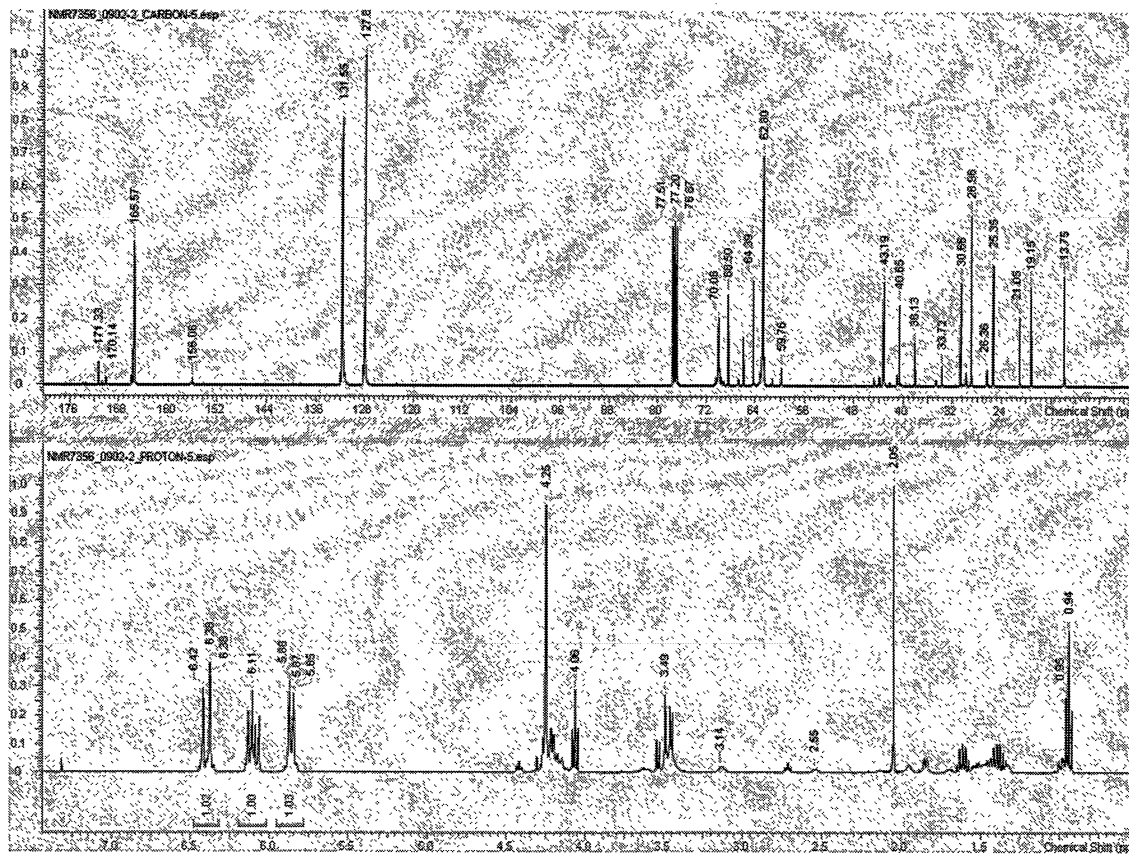


FIG. 8

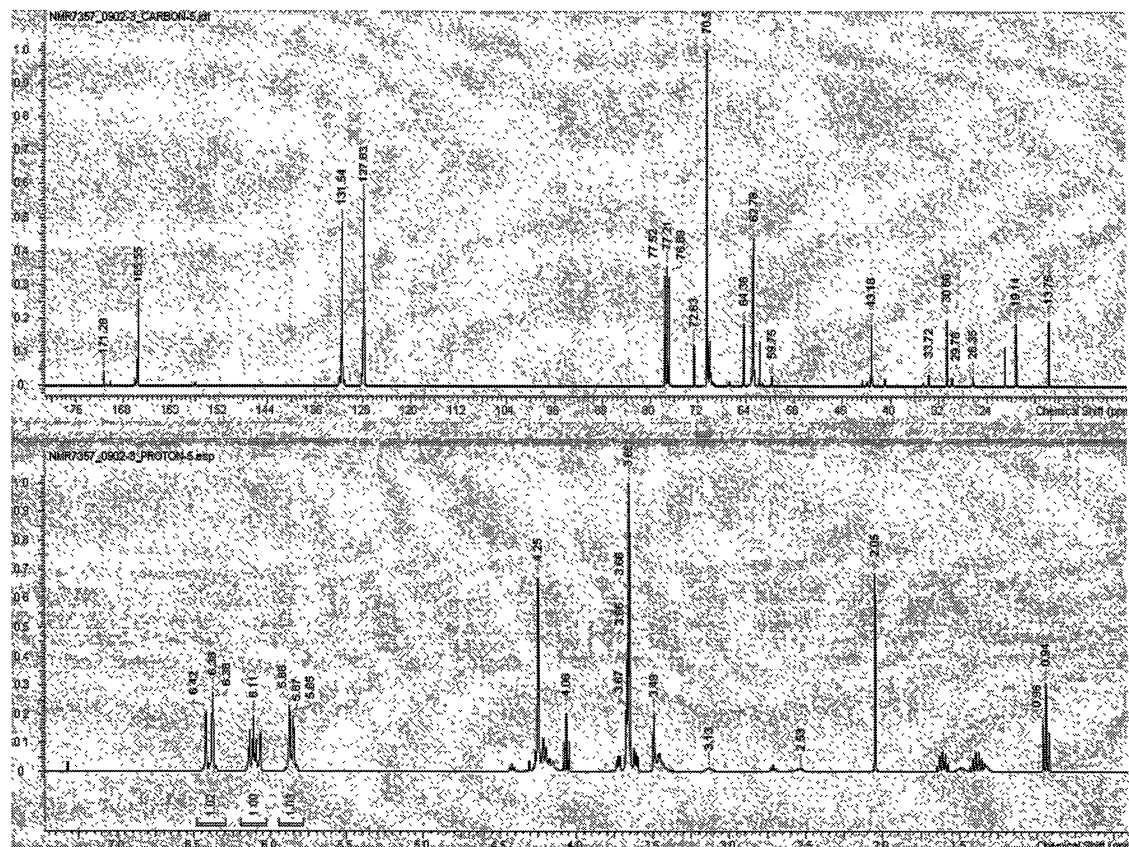


FIG. 9

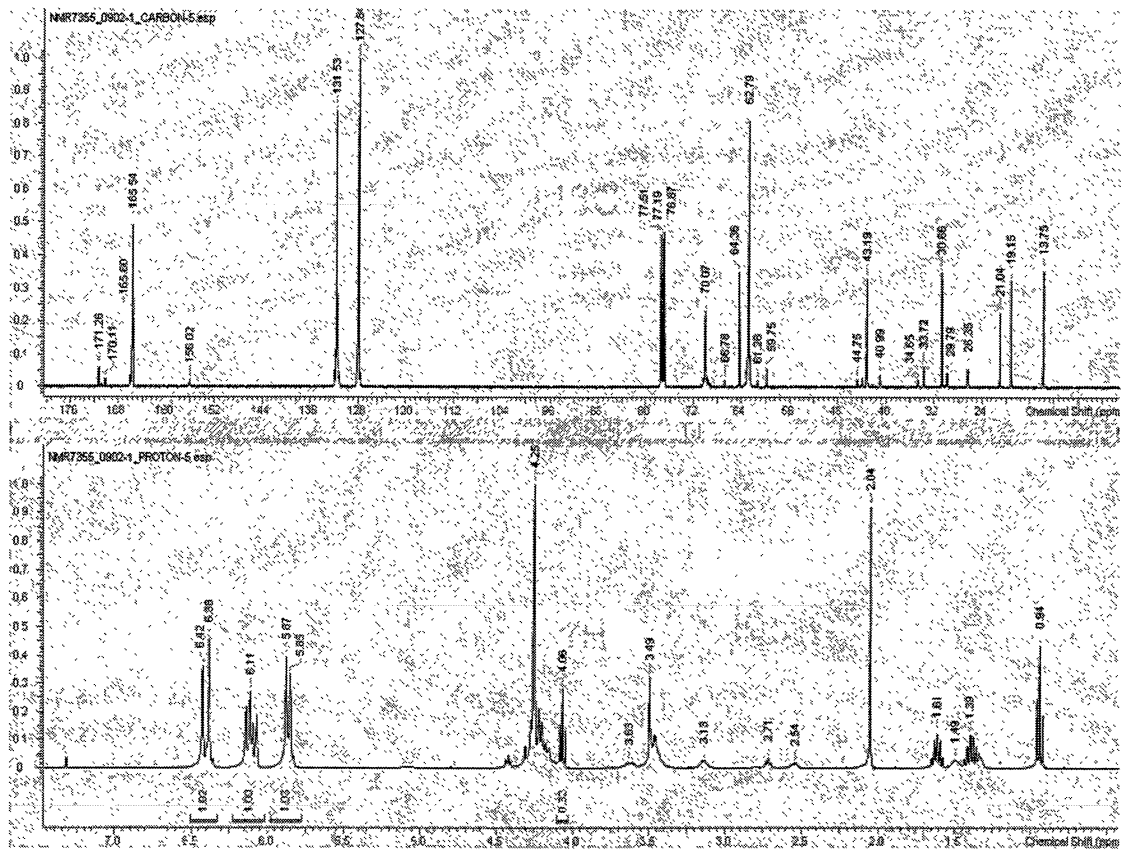


FIG. 10

