



(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



1-0043785

(51)^{2020.01} C08G 65/00; C09D 151/08; C08L 51/08; (13) B
C08G 63/682; C08G 65/332

(21) 1-2020-04178 (22) 21/12/2018
(86) PCT/EP2018/086523 21/12/2018 (87) WO2019/129691 04/07/2019
(30) CN2017/118492 26/12/2017 CN; 18165713.1 04/04/2018 EP
(45) 25/03/2025 444 (43) 25/11/2020 392A
(73) Akzo Nobel Coatings International B.V. (NL)
Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, the Netherlands
(72) WANG, Jianhui (CN); LU, Junbiao (CN); XU, Zhenglin (CN); SHI, Zheng (CN);
Xing, Shili (CN).
(74) Công ty TNHH Tư vấn sở hữu trí tuệ Việt (VIET IP CO.,LTD.)

(54) POLYME ETE FLO HÓA, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ VÀ CHẾ PHẨM PHỦ
CHỨA POLYME ETE FLO HÓA

(21) 1-2020-04178

(57) Sáng chế đề xuất polyme ete flo hóa có khả năng tạo thành lớp phủ có các tính chất khả năng chống vết bẩn, chống vân tay và chống xước. Polyme này có thể được đóng rắn với nhiều biện pháp, do đó nó có nhiều ứng dụng trong ngành sơn và mực in. Polyme ete flo hóa theo sáng chế có thể được thêm vào các chế phẩm phủ để giảm năng lượng bề mặt của lớp phủ tạo thành. Cũng khả thi khi polyme ete flo hóa theo sáng chế được sử dụng làm thành phần nhựa chính trong chế phẩm sơn phủ. Sáng chế còn đề xuất phương pháp sản xuất nhựa polyeste.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến nhựa polyeste được biến tính với perflopolyete. Sáng chế dựa vào cơ chế đóng rắn kép và có khả năng tạo thành các lớp phủ có các tính chất chống vết bẩn, chống vân tay và chống xước. Sáng chế còn liên quan đến phương pháp sản xuất nhựa polyeste này, và sử dụng nhựa polyeste này trong công nghiệp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Công nghiệp 3C (máy tính, truyền thông liên lạc và điện tử tiêu dùng (Computer, Communications, and Consumer) đã và đang phát triển nhanh trong những năm gần đây. Các thiết bị điện tử khác nhau như điện thoại di động, máy tính cá nhân và công nghiệp, trợ lý kỹ thuật số, máy ảnh, nội thất xe ô tô v.v., đã được sử dụng rộng rãi trong xã hội hiện đại. Trong khi tận hưởng nhiều chức năng của các sản phẩm 3C khác nhau, người tiêu dùng muốn giữ bề mặt các thiết bị điện tử càng sạch càng tốt. Ví dụ, điện thoại thông minh thường được điều khiển bằng cách chạm màn hình và trong hầu hết các tính huống, được giữ bằng tay. Bề mặt của điện thoại thông minh dễ bị vấy bẩn bởi mỹ phẩm, dầu tay, dầu tồn tại trên da mặt, v.v.. Các vết bẩn không chỉ ảnh hưởng đến cảm quan của điện thoại thông minh mà còn tạo ra môi trường nuôi dưỡng vi khuẩn và các mầm bệnh khác. Tình hình cũng tương tự với các thiết bị điện tử khác. Để ngăn chặn vấn đề liên quan đến vết bẩn, các sản phẩm 3C thường phải có lớp phủ có khả năng chống vết bẩn và chống dầu vân tay.

Một cách để tăng khả năng chống vết bẩn và chống dầu vân tay của bề mặt sản phẩm 3C là các lớp phủ có đặc trưng kỵ nước và kỵ dầu được phủ lên sản phẩm 3C, để giữ cho năng lượng bề mặt ở mức thấp và do đó ngăn không cho vết bẩn và dầu vân tay bám vào bề mặt được phủ của sản phẩm 3C. Các hợp chất chứa flo đã được biết là có năng lượng bề mặt thấp và thích hợp để sử dụng trong các lớp phủ. Ví dụ, năng lượng bề mặt của polytetrafluetylen là khoảng 20 mN/m, và năng lượng bề mặt của flocacbon ($-CF_3$) dưới 10 mN/m. Nhờ năng lượng bề mặt thấp, nhựa flo và chất hoạt động bề mặt chứa flo đã được sử dụng trong các chế phẩm phủ để cải thiện khả năng của lớp phủ tạo thành, chẳng hạn như tính chất tự san phẳng, chống nước/dầu, tính chất chống vết bẩn và tương tự.

Tuy nhiên khi được sử dụng trong chế phẩm phủ, vì các hợp chất chứa flo thường không tương hợp với hầu hết các nhựa được sử dụng trong công nghiệp, chúng cần được biến tính bằng cách cấy ghép các nhóm hóa học vào cấu trúc chứa flo, để tăng khả năng tương hợp với các nhựa khác. Các nhóm được cấy ghép đóng vai trò quan trọng không chỉ trong việc cải thiện khả năng tương hợp của cấu trúc được biến tính với các nhựa nền, mà còn đưa các nhóm hoạt động bổ sung vào cấu trúc được biến tính, chẳng hạn như liên kết đôi, nhóm hydroxyl, nhóm amin, v.v..

Đơn sáng chế số CA679907A cho thấy nhựa polyeste chưa bão hòa được điều chế bằng cách cho rượu dihydric flo hóa có công thức $(CF_2)_n-(CH_2OH)_2$ phản ứng với hợp chất polycarboxylic chứa các liên kết đôi chưa bão hòa cacbon-cacbon, nhựa này có thể đóng rắn dưới tia cực tím. Đơn sáng chế số EP2277962 A1 cho thấy nhựa có thể đóng rắn bằng tia cực tím chứa cấu trúc flo để cải thiện khả năng chống nước/dầu. Cấu trúc flo là perfloropolyete (PFPE) chứa hai nhóm phản ứng tại cả hai đầu của mạch phân tử, được thể hiện bởi công thức R-PFPE-R, trong đó R được chọn từ nhóm hydroxyl, nhóm carboxyl, nhóm isoxyanat, nhóm epoxy, v.v., để cấy ghép các nối đôi chưa bão hòa cacbon-cacbon vào mạch phân tử perfloropolyete.

Theo tình trạng kỹ thuật của sáng chế, các polyme flo hóa thường dựa vào chỉ một cơ đóng rắn. Chúng được đóng rắn bằng cách cho tiếp xúc với tia cực tím, nhiệt độ cao hoặc chất đóng rắn, và không hỗ trợ cơ chế đóng rắn kép. Hơn nữa, hầu hết các quy trình điều chế polyme flo hóa được tiến hành một cách đơn điệu, điều này khiến khó thương mại hóa các quy trình ở quy mô công nghiệp. Để tạo điều kiện dễ dàng cho sản xuất và ứng dụng các polyme flo hóa, cần phát triển các polyme flo hóa hỗ trợ hệ đóng rắn kép và có khả năng tạo thành lớp phủ có cả hai tính chất chống vết bẩn và chống xước. Cũng có nhu cầu đối với quy trình hiệu quả và kinh tế để sản xuất các polyme flo hóa này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất polyme ete flo hóa dựa vào cơ chế đóng rắn kép và có khả năng tạo thành lớp phủ có các tính chất chống vết bẩn, chống dấu vân tay và chống xước. Polyme flo hóa theo sáng chế có thể được đóng rắn bằng cách cả chiếu xạ tia cực tím và/hoặc chất đóng rắn, để tạo thành lớp phủ cứng có các tính chất thỏa mãn về chống vết bẩn và chống xước.

Mô tả tóm tắt các hình vẽ

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

FIG. 1 thể hiện phổ sắc ký thẩm thấu gel (GPC) của các polyme flo hóa thu được, trong đó mẫu 1 và mẫu 2 được đánh dấu lần lượt là các đường (1) và (2);

FIG. 2 thể hiện phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FtIR) của R^f để so sánh và mẫu 3, được đánh dấu lần lượt là các đường (1) và (2);

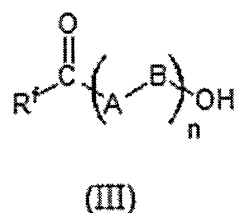
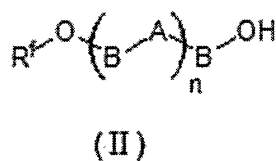
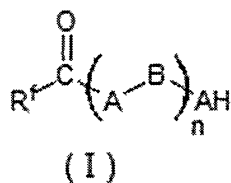
FIG. 3 thể hiện FtIR của R^f để so sánh và mẫu 4, được đánh dấu lần lượt là các đường (1) và (2);

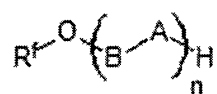
FIG. 4a và FIG. 4b thể hiện phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) lần lượt của các mẫu 5 và 6; và

FIG. 5a và FIG.5b thể hiện hiệu năng chống vết bẩn của các lớp phủ lần lượt có và không có nhựa flo hóa.

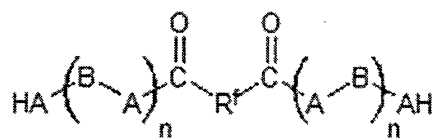
Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một khía cạnh của sáng chế, polyme ete flo hóa có các cấu trúc từ (I) đến (VIII) sau đây được đề xuất.

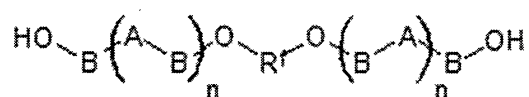




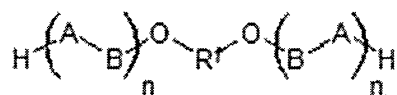
(IV)



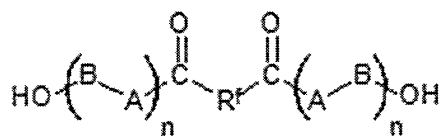
(V)



(VI)



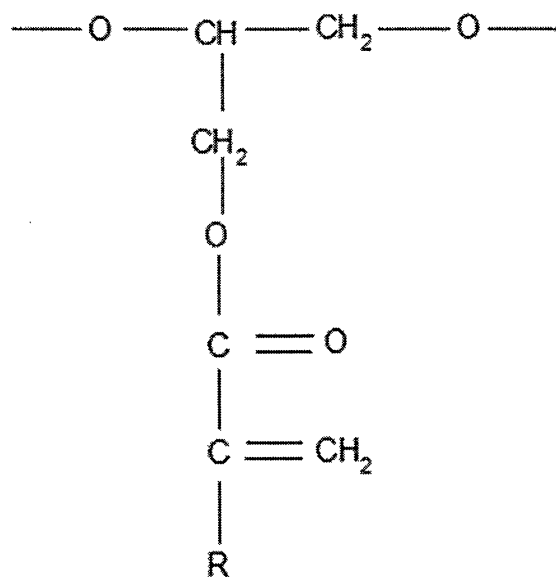
(VII)



(VIII)

trong đó

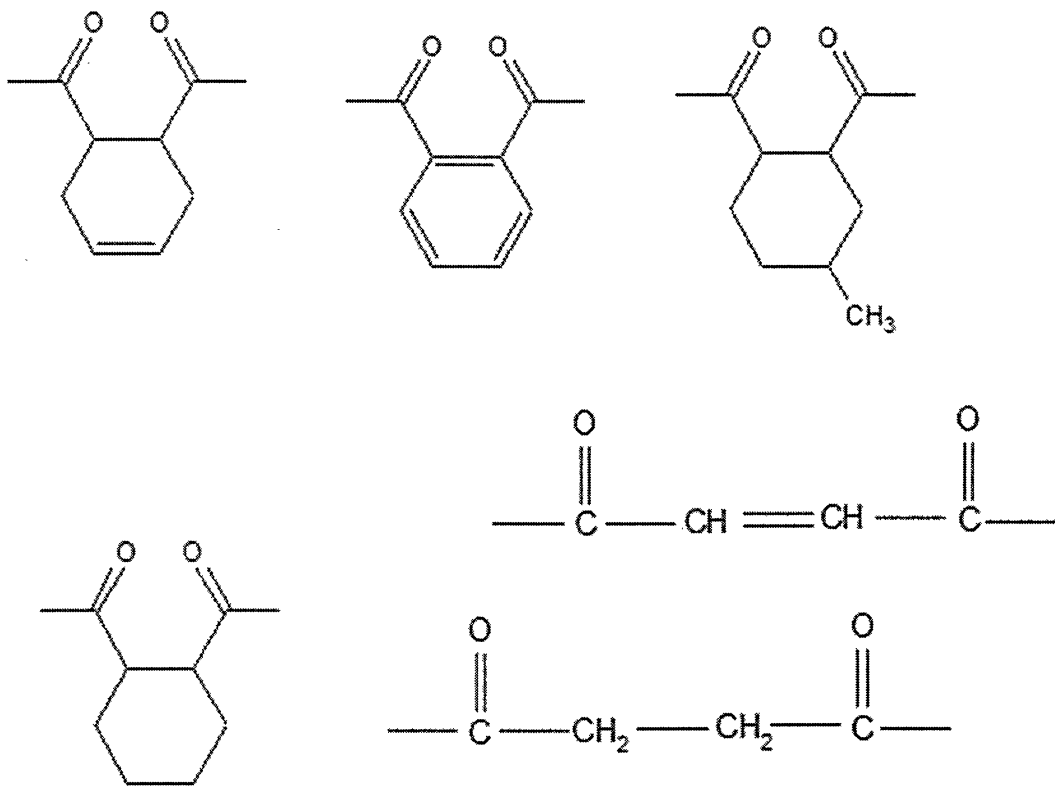
A là nhóm chức có cấu trúc sau đây:



R=H hoặc CH₃

Có thể thu được cấu trúc A trên đây bằng các cơ chế phản ứng khác nhau đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở phản ứng mở vòng của hợp chất epoxy có các nối đôi chưa bão hòa, phản ứng oxy hóa của rượu hai chức có các nối đôi chưa bão hòa, v.v.. Cụ thể là, cấu trúc trên đây theo sáng chế được điều chế từ các este epoxy axit carboxylic chưa bão hòa α,β chưa thế.

B là nhóm chức chứa cấu trúc được chọn từ các cấu trúc sau đây:

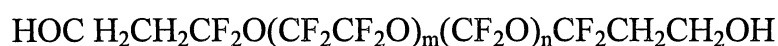
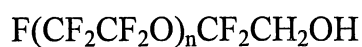
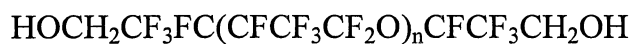
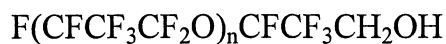
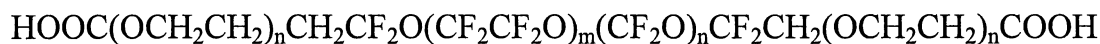
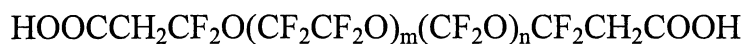
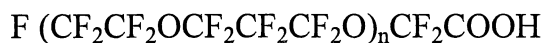
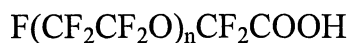
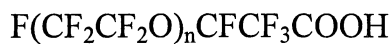
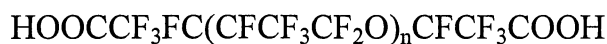
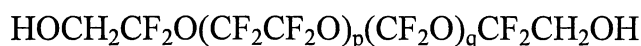
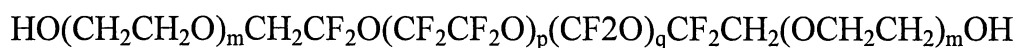
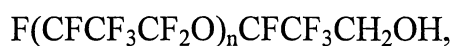
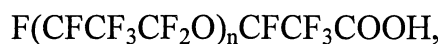


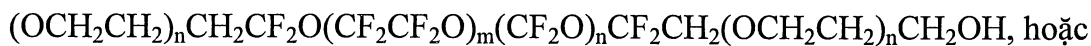
Có thể thu được các cấu trúc B trên đây bằng các cơ chế phản ứng khác nhau đã biết, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở phản ứng thủy phân của anhydrit, phản ứng khử hydroxyl của axit đicarboxylic. Cụ thể là, các cấu trúc trên đây theo sáng chế được điều chế từ cycloanhydrit có thế hoặc không thế hoặc succinic anhydrit, ví dụ, phthalic anhydrit, hexahydrophthalic anhydrit, tetrahydrophthalic anhydrit, và malic anhydrit.

n là số nguyên, tính trung bình, nằm trong phạm vi từ 1 đến 50, tốt nhất là từ 10 đến 30.

R^f là nhóm chức dẫn xuất từ perflopolyete chứa nhóm carboxyl tại một đầu của mạch phân tử của nó, perflopolyete chứa các nhóm carboxyl ở cả hai đầu của mạch phân tử của nó, perflopolyete chứa nhóm hydroxyl tại một đầu của mạch phân tử của nó, hoặc perflopolyete chứa các nhóm hydroxyl ở cả hai đầu của mạch phân tử của nó. Khối lượng phân tử trung bình số của perflopolyete là từ 500 đến 4000, tốt nhất là từ 1000 đến 3000, như được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (Gel permeation chromatography, GPC) với thiết bị thương phẩm có tên là Agilent 1200.

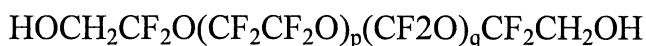
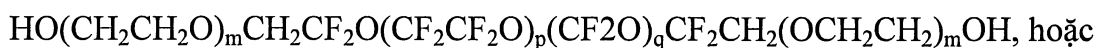
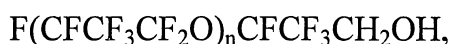
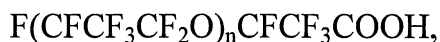
Cụ thể là, R^f theo sáng chế được dẫn xuất từ





trong đó m, n, p, q là các số nguyên, và tính trung bình, độc lập với nhau nằm trong phạm vi từ 1 đến 50.

Tốt nhất là, R^f được dẫn xuất từ



trong đó m, p, q là các số nguyên, và tính trung bình, m nằm trong phạm vi từ 1 đến 50, p và q độc lập với nhau nằm trong phạm vi từ 1 đến 5.

Khối lượng phân tử trung bình số của polyme ete flo hóa theo sáng chế thông thường từ 1000 đến 100000, tốt nhất là từ 2000 đến 5000, như được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (Gel permeation chromatography, GPC) với thiết bị thương phẩm có tên là Agilent 1200.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế polyme ete flo hóa có cấu trúc từ (I) đến (VIII) được đề cập trên đây.

Perflopolyete thích hợp để sử dụng làm nguyên liệu đầu theo sáng chế có nhóm carboxyl hoặc nhóm hydroxyl tại một hoặc cả hai đầu của mạch phân tử của nó. Các nhóm chức có thể phản ứng với tiền chất của nhóm chức A hoặc tiền chất của nhóm chức B, và sau đó từ từ bắt đầu quá trình polyme ngưng tụ giữa các tiền chất của A và B. Khi được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “tiền chất của nhóm chức A” có nghĩa là các monome có khả năng tạo thành cấu trúc A qua cơ chế phản ứng đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế, như được đề cập trên đây. Tương tự, thuật ngữ “tiền chất của nhóm chức B” có nghĩa là các monome có khả năng tạo thành cấu trúc B qua cơ chế phản ứng đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế. Để đơn giản, trong ngữ cảnh sau đây, hai thuật ngữ này được lần lượt gọi là “tiền chất A” và “tiền chất B,” và perflopolyete chứa nhóm chức R^f được gọi tắt là R^f .

Quá trình tổng hợp hợp chất ete flo hóa theo sáng chế chủ yếu bao gồm:

- a) trộn R^f , các tiền chất A và B, và chất ức chế làm ổn định liên kết đôi

cacbon-cacbon;

- b) đun nóng hỗn hợp đến nhiệt độ nằm trong phạm vi từ 90 đến 120°C, và
- c) duy trì nhiệt độ này trong thời gian từ 2 đến 5 giờ.

Không có yêu cầu đặc biệt đối với chất ức chế được sử dụng trong quá trình tổng hợp theo sáng chế. Loại chất ức chế polyme hóa bất kỳ đã biết có khả năng ổn định nối đôi cacbon-cacbon có thể được sử dụng trong quy trình theo sáng chế với vai trò là chất ức chế. Chất ức chế thích hợp có thể được chọn từ hydroxytoluen butyl hóa (BHT), benzoquinon, và 4-tert-butylcatechol (TBC).

Chất xúc tác có thể được thêm vào để tạo điều kiện dễ dàng cho quá trình phản ứng và giảm thời gian phản ứng, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở các chất xúc tác thiếc.

Dung môi có khả năng hòa tan hợp chất ete flo hóa theo sáng chế và không làm xáo trộn phản ứng của các thành phần có thể được tùy ý thêm vào ở bước a), sao cho các thành phần phản ứng tiếp xúc hoàn toàn với nhau. Dung môi thích hợp có thể được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở, metyl isobutyl xeton (MIBK), butyl axetat (BAC), xylen, toluen, v.v.. Người có trình độ bình thường trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế có thể chọn dung môi thích hợp khác để đáp ứng các yêu cầu thực tế.

Các nhóm chức có trong R^f là các nhóm carboxyl và/hoặc nhóm hydroxyl. Chúng có thể phản ứng với nhóm epoxy của tiền chất A, hoặc nhóm cycloanhđrit của tiền chất B. Tính chọn lọc giữa tiền chất A và tiền chất B thường phụ thuộc vào nhóm chức của R^f tại cuối mạch. Nếu nhóm chức tại cuối mạch của R^f là nhóm carboxyl, nó phản ứng trước hết với tiền chất A, và sau đó với tiền chất B. Nếu nhóm chức tại cuối mạch của R^f là nhóm hydroxyl, nó phản ứng trước với tiền chất B, và sau đó với tiền chất A.

Đã phát hiện ra rằng giá trị axit của hỗn hợp phản ứng là yếu tố then chốt ảnh hưởng đến cấu trúc của copolyme tạo thành, và đơn vị cuối mạch phân tử có thể được kiểm soát bằng tỉ lệ mol đưa vào của các tiền chất A và B. Khi lượng mol đưa vào của tiền chất A lớn hơn B, R^f có các nhóm carboxyl, và giá trị axit được kiểm soát để nhỏ hơn 5, copolyme tạo thành chủ yếu có A là đơn vị cuối mạch phân tử của nó; khi số mol nạp vào của A nhỏ hơn nhiều so với B, và giá trị axit được kiểm soát bằng mức độ phản ứng, copolyme tạo thành chủ yếu có B là đơn vị cuối mạch phân tử của nó. Cụ thể là, tỉ lệ mol của perflopolyete R^f , tiền chất A, và tiền chất B là 1 : 1~15 :

1~15, tốt nhất là 1 : 5~10 : 5~10.

Khi giá trị axit được kiểm soát để nằm trong phạm vi từ 0 đến 5, copolyme tạo thành có A là đơn vị cuối mạch phân tử của nó. Khi giá trị axit được kiểm soát để cao hơn 40, copolyme tạo thành có B là đơn vị cuối mạch phân tử của nó. Khi giá trị axit được kiểm soát để nằm trong phạm vi từ 5 đến 40, copolyme tạo thành có cả A lẫn B là đơn vị cuối mạch phân tử của nó.

Hơn nữa, tùy theo việc R^f chứa các nhóm chức tại một hoặc cả hai đầu của mạch phân tử của nó, các cấu trúc copolyme khác nhau có thể được điều chế. Khi R^f chứa nhóm chức tại một đầu của mạch phân tử của nó được sử dụng làm nguyên liệu, copolyme tạo thành có các đơn vị lặp được kết nối tại một đầu của R^f ; khi R^f chứa các nhóm chức ở cả hai đầu của mạch phân tử của nó được sử dụng làm nguyên liệu, copolyme tạo thành có các đơn vị lặp được kết nối ở cả hai đầu của R^f .

Theo khía cạnh khác của sáng chế, các chế phẩm và ứng dụng của các polyme ete flo hóa theo sáng chế được đề xuất.

Các polyme ete flo hóa theo sáng chế có thể được thêm vào các chế phẩm phủ để giảm năng lượng bề mặt của các lớp phủ tạo thành. Cũng khả thi khi polyme ete flo hóa theo sáng chế được sử dụng làm thành phần nhựa chính trong các chế phẩm phủ. Do đó sáng chế đề xuất các chế phẩm phủ chứa một hoặc nhiều polyme ete flo hóa theo sáng chế.

Mạch perflopolyete của các polyme ete flo hóa có xu hướng tập hợp và phân bố trên bề mặt của các lớp phủ tạo thành do ảnh hưởng của sức căng bề mặt. Do bản chất năng lượng bề mặt thấp của mạch perflopolyete, bề mặt của các lớp phủ tạo thành thể hiện các tính chất chống vết bẩn rất tốt chẳng hạn như chống dầu, khả năng loại bỏ dấu vân tay, cũng như tính chất trơn. Hơn nữa, do năng lượng bề mặt thấp nhờ các polyme ete flo hóa theo sáng chế, cũng phát hiện thấy tác dụng san phẳng của lớp phủ tạo thành được cải thiện. Do đó polyme ete flo hóa theo sáng chế thích hợp cho việc sử dụng trong các chế phẩm cả gốc dung môi lẫn gốc nước.

Polyme ete flo hóa theo sáng chế có các nhóm hydroxyl nối đôi chưa bão hòa với vai trò là nhóm chức. Nó có khả năng được đóng rắn với nhiều biện pháp bao gồm chiếu xạ tia cực tím, phản ứng với chất đóng rắn như isoxyanat, amin, nhựa phenolic và đun nóng v.v.. Do đó, polyme ete flo hóa theo sáng chế có nhiều ứng dụng khác nhau trong ngành sơn phủ và mực in, dưới dạng riêng biệt hoặc dạng trộn

với nhựa khác, để cải thiện các tính chất chống vết bẩn, chống bám bẩn, chống dấu vân tay, bôi trơn của các lớp phủ tạo thành. Ví dụ, nó có thể được trộn với nhựa có thể đông rắn nhờ tia cực tím, nhựa polyuretan, nhựa amin, nhựa nhóm hydroxyl, nhựa amin, nhựa phenol, v.v., để bào chế chế phẩm phủ tạo màng. Trong các hệ này, polyme flo hóa theo sáng chế đóng vai trò chất phụ gia hoặc nhựa chính.

Các lớp phủ chứa các polyme ete flo hóa theo sáng chế chủ yếu được sử dụng trong, ví dụ, thiết bị điện tử tiêu dùng, thiết bị xe ô tô, không gian, bao gói và dàn ống và thiết bị hải dương. Cụ thể là, các thiết bị bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở điện thoại di động, máy tính bảng, máy tính cá nhân, máy tính xách tay, máy đọc điện tử, máy chơi nhạc, phụ kiện máy tính (màn hình, con chuột, bàn phím, đĩa cứng di động, và máy in), máy thu hình, máy điều khiển trò chơi, thiết bị hệ thống định vị toàn cầu, thiết bị đeo, và tương tự. Các ứng dụng khác bao gồm các bộ phận nội thất và ngoại thất xe ô tô, và đồ gia dụng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được minh họa bằng cách tham khảo các ví dụ sau đây.

Nguyên liệu

Perflopolyete (PFPE), glycidyl metacrylat (GMA), glycidyl acrylat (GA), phthalic anhydrit (PA), hexahydrophthalic anhydrit (HHPA), tetrahydrophthalic anhydrit (THPA) và malic anhydrit (MAH). PFPE có nhóm carboxyl tại một đầu của mạch phân tử của nó là từ Chemours. PFPE có nhóm hydroxyl tại một đầu của mạch phân tử của nó là từ Sinochem. PFPE có các nhóm hydroxyl ở cả hai đầu của mạch phân tử của nó là từ Solvay. Các chất khác là hóa chất thông dụng. Hóa chất loại phân tích hoặc công nghiệp có thể được sử dụng làm nguyên liệu theo sáng chế. Metyl isobutyl xeton (MIBK) được sử dụng làm dung môi.

Ví dụ 1

45,4 g R^f có nhóm carboxyl tại một đầu của mạch phân tử của nó được trộn với 22,4 g PA, 32,2 g GMA, 60 g MIBK và BHT 0,1% trong bình phản ứng 250 ml và được đun nóng đến 100°C trong vòng 60 phút có khuấy. Toàn bộ hệ thống được giữ ở 100°C đến khi giá trị axit của sản phẩm tạo thành giảm xuống 10. Hệ thống sau đó được làm nguội đến nhiệt độ phòng và pha loãng đến hàm lượng rắn sơn phủ 40% khối lượng (phần trăm khối lượng) với dung môi MIBK. Polyme flo hóa thu được là mẫu 1.

Sắc ký thẩm thấu gel (Gel permeation chromatography, GPC) của polyme flo hóa được điều chế được đo với thiết bị đo thương phẩm có tên Agilent 1200. Polyme flo hóa được pha loãng trong dung môi tetrahydrofuran (THF) đến 0,1% khối lượng và cho qua bộ lọc 0,5 μm . Trọng lượng phân tử của polyme flo hóa được đo theo đó.

Phổ GPC của mẫu 1 được thể hiện là đường (1) trên FIG. 1.

Ví dụ 2

69,8 g R^f có nhóm hydroxyl tại một đầu của mạch phân tử của nó được trộn với 10,3 g PA, 19,8 g GMA, 60 g MIBK và BHT 0,1% trong bình phản ứng 250 ml và được đun nóng đến 100°C trong vòng 60 phút có khuấy. Toàn bộ hệ thống được giữ ở 100°C đến khi giá trị axit của sản phẩm tạo thành giảm đến 8. Hệ thống được làm nguội đến nhiệt độ phòng và pha loãng đến hàm lượng rắn sơn phủ là 40% khối lượng với dung môi MIBK. Polyme flo hóa thu được là mẫu 2.

Sắc ký thẩm thấu gel (GPC) của polyme flo hóa được điều chế được đo với cùng thiết bị và phương pháp như đã mô tả trong ví dụ 1.

Phổ GPC của mẫu 2 được thể hiện là đường (2) trên FIG. 1.

Ví dụ 3

16,2 g R^f có nhóm carboxyl tại một đầu của mạch phân tử của nó được trộn với 41,6g HHPA, 42,2 g GMA, 80 g MIBK và BHT 0,1% trong bình phản ứng 250 ml và được đun nóng đến 100°C trong vòng 60 phút có khuấy. Toàn bộ hệ thống được giữ ở 100°C đến khi giá trị axit của sản phẩm tạo thành giảm đến 10. Hệ thống được làm nguội đến nhiệt độ phòng và pha loãng đến hàm lượng rắn sơn phủ là 35% khối lượng với dung môi MIBK. Polyme flo hóa thu được là mẫu 3.

Thu được phổ FtIR của polyme flo hóa được điều chế ở độ phân giải 4 cm^{-1} bằng cách sử dụng máy đo quang phổ PerkinElmer Spectrum 100 FTIR có bộ lấy mẫu ATR. Phạm vi sóng – số được đặt từ 4000 đến 450 cm^{-1} . 32 lần quét được lấy trung bình để giảm nhiễu.

Phổ FtIR của mẫu 3 được thể hiện trên FIG. 2, cùng với phổ của R^f với vai trò đường cong chuẩn để so sánh. Có thể thấy rằng hầu hết các đỉnh đặc trưng từ 1500 đến 500 cm^{-1} đều chồng lấn đáng kể giữa các đường cong của mẫu 3 và R^f .

Ví dụ 4

25,3 g R^f có nhóm hydroxyl ở cả hai đầu của mạch phân tử của nó được trộn với 38,9 g HHPA, 35,92 g GMA, 70 g MIBK và BHT 0,1% trong bình phản ứng 250 ml

và được đun nóng đến 100°C trong vòng 60 phút có khuấy. Toàn bộ hệ thống được giữ ở nhiệt độ này đến khi giá trị axit của sản phẩm tạo thành giảm đến 10. Hệ thống được làm nguội đến nhiệt độ phòng và pha loãng đến hàm lượng rắn sơn phủ là 35 % khối lượng với dung môi MIBK. Polyme flo hóa thu được là mẫu 4.

Thu được phổ FtIR của polyme flo hóa được điều chế bằng cách sử dụng cùng thiết bị và phương pháp như đã mô tả trong ví dụ 3.

Phổ FtIR của mẫu 4 được thể hiện trên FIG. 3, cùng với phổ của R^f với vai trò đường cong chuẩn để so sánh. Có thể thấy rằng hầu hết các đỉnh đặc trưng từ 1500 đến 500 cm⁻¹ đều chồng lấn đáng kể giữa các đường cong của mẫu 4 và R^f.

Ví dụ 5

58,1 g R^f có nhóm carboxyl tại một đầu của mạch phân tử của nó được trộn với 17,1 g MAH, 24,8g GMA, 60 g MIBK và BHT 0,1% trong bình phản ứng 250 ml và được đun nóng đến 100°C trong vòng 60 phút có khuấy. Toàn bộ hệ thống được giữ ở nhiệt độ này đến khi giá trị axit của sản phẩm tạo thành giảm đến 20. Hệ thống được làm nguội đến nhiệt độ phòng và pha loãng đến hàm lượng rắn sơn phủ là 40% khối lượng với dung môi MIBK. Polyme flo hóa thu được là mẫu 5.

Mẫu này được hòa tan trong hỗn hợp dung môi CDCl₃ và DMSO, và được đo bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân (Nuclear Magnetic Resonance, NMR). Thu được dữ liệu NMR trong hệ thống NMR 400 MHz bằng cách sử dụng đầu dò 5 mm ở nhiệt độ phòng. Mẫu này được đo bằng thí nghiệm 1D (1H, 13C) và 2D (COSY, HMQC).

Phổ NMR của mẫu 5 được thể hiện trên FIG. 4a. Phổ nội tại chỉ ra rằng việc tổng hợp nhựa đã thành công.

Ví dụ 6

53,4 g R^f có nhóm carboxyl ở cả hai đầu của mạch phân tử của nó được trộn với 16,2 g THPA, 30,3 g GMA, 70 g MIBK và BHT 0,1% trong bình phản ứng 250 ml và được đun nóng đến 100°C trong vòng 60 phút có khuấy. Toàn bộ hệ thống được giữ ở nhiệt độ này đến khi giá trị axit của sản phẩm tạo thành giảm đến 10. Hệ thống được làm nguội đến nhiệt độ phòng và pha loãng đến hàm lượng rắn sơn phủ là 40% khối lượng với dung môi MIBK. Polyme flo hóa thu được là mẫu 6.

Thu được dữ liệu NMR của mẫu này với cùng thiết bị và phương pháp như được mô tả trong ví dụ 5.

Phổ NMR của mẫu 6 được thể hiện trên FIG. 4b. Phổ nội tại chỉ ra rằng việc tổng hợp nhựa đã thành công.

Ví dụ 7 – tạo thành lớp phủ cứng

Trong ví dụ này, các polyme flo hóa theo sáng chế được đóng rắn với chính nó, và trộn với nhựa khác, để tạo thành màng phủ cứng.

Polyme flo hóa theo ví dụ 1 được phủ lên nền nhựa polycarbonat/acrylonitrin butadien styren (PC/ABS), lần lượt được đóng rắn riêng bằng cách đưa lên nhiệt độ trên 150°C, và tiếp xúc với tia cực tím. Các lớp phủ trong suốt được tạo thành trên các nền.

Ví dụ 8 – Kiểm nghiệm góc tiếp xúc lỏng

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

Hai mẫu polyme tạo thành lớp phủ cứng được chuẩn bị để so sánh. Một là nhựa UV (nhựa đóng rắn bằng tia cực tím) thông thường (UX-8800WIBAC20, KAYAKU CHEMICAL(WUXI) CO.,LTD), và một là hỗn hợp nhựa UV thông thường (UX-8800WIBAC20, KAYAKU CHEMICAL(WUXI) CO.,LTD) và 1% khối lượng là polyme flo hóa của 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 đo tại mặt trên của các lớp phủ cứng đã 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 trong bảng 1 dưới đây.

Kiểm nghiệm góc tiếp xúc dầu được tiến hành tương tự với cùng phương pháp. Các giọt nhỏ được xác định là 2 µl/giọt, và nhiệt độ đo khoảng 20°C. Kết quả kiểm nghiệm được thể hiện trong 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 UV +1 % khối lượng nhựa flo hóa	111,1°	71,1°

Ví dụ 9 – Kiểm nghiệm khả năng chống mực gốc dầu

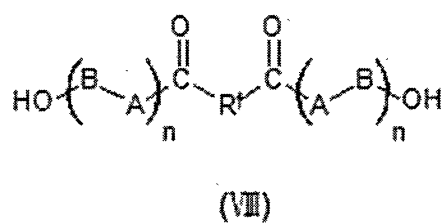
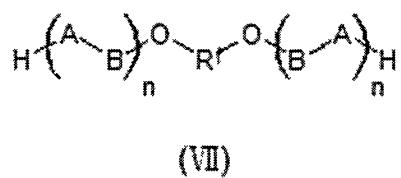
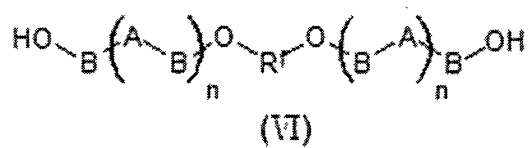
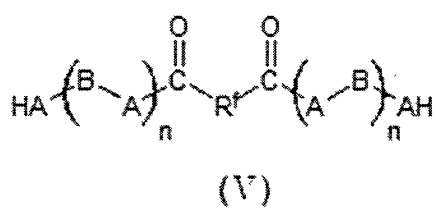
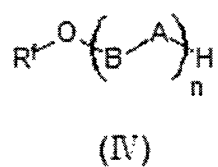
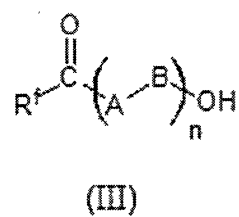
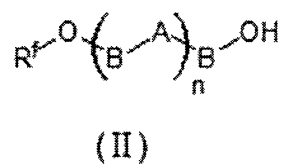
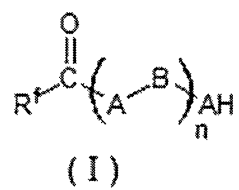
Các kiểm nghiệm khả năng chống mực gốc dầu đã được tiến hành đối với các polyme flo hóa theo sáng chế.

Hai mẫu tạo thành lớp phủ cứng được chuẩn bị để so sánh. Một là nhựa UV thông thường (UX-8800WIBAC20, KAYAKU CHEMICAL(WUXI) CO.,LTD), và một là hỗn hợp nhựa UV resin (UX-8800WIBAC20, KAYAKU CHEMICAL(WUXI) CO.,LTD) và 1% khối lượng polyme flo hóa của ví dụ 1. Cả hai mẫu được phủ lên nền PC/ABS và đóng rắn bằng cách phơi dưới tia cực tím.

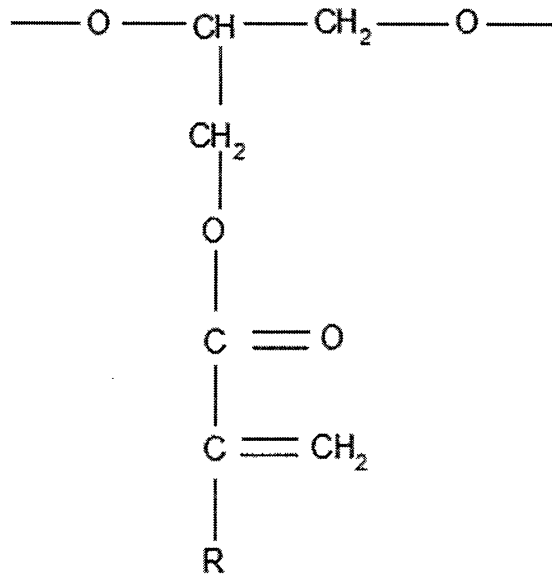
Bút có mực gốc dầu có màu khác nhau được sử dụng để viết và vẽ lên bề mặt của các lớp phủ đã đóng rắn. Ảnh được chụp để cho thấy cảm quan khác nhau của các loại mực được viết lên các lớp phủ cứng như được thể hiện trên FIG. 5a và FIG.5b. Đã thấy rằng mực viết lên lớp phủ cứng của nhựa UV thông thường lan ra và thể hiện như các đường đều đều, và mực viết lên lớp phủ cứng của hỗn hợp nhựa UV (UX-8800WIBAC20, KAYAKU CHEMICAL(WUXI) CO.,LTD) và 1% khối lượng polyme flo hóa 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 cứng được tạo thành với hỗn hợp nhựa UV (UX-8800WIBAC20, KAYAKU CHEMICAL(WUXI) CO.,LTD) và 1% khối lượng polyme flo hóa dễ dàng bị xóa sạch và hầu như không để lại vết bẩn (không thể hiện trên hình).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Polyme ete flo hóa có một trong các cấu trúc từ (I) đến (VIII) sau đây,

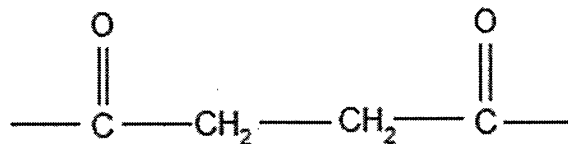
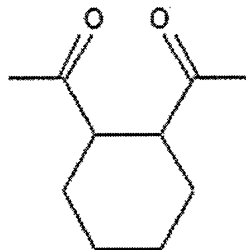
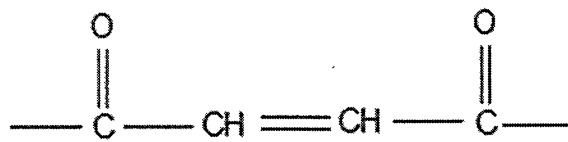
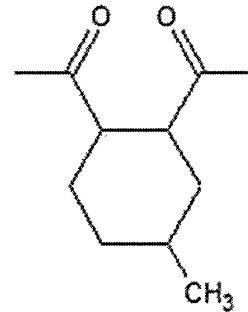
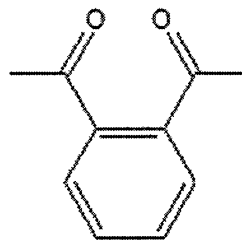
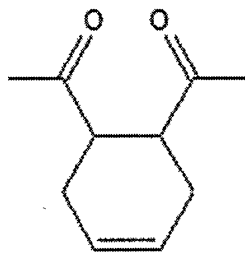


trong đó A là nhóm chức chứa cấu trúc sau đây:



R=H hoặc CH₃

B là nhóm chức chứa một trong số các cấu trúc sau đây:

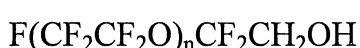
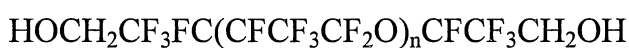
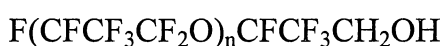
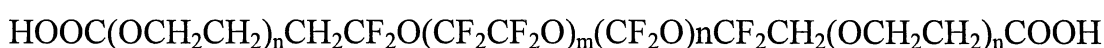
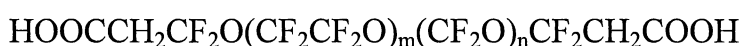
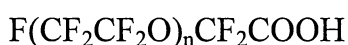
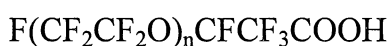
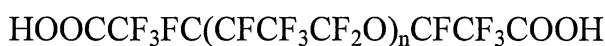
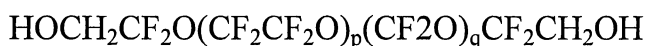
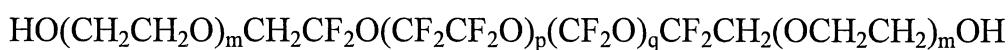
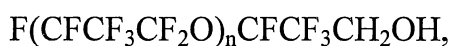
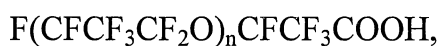


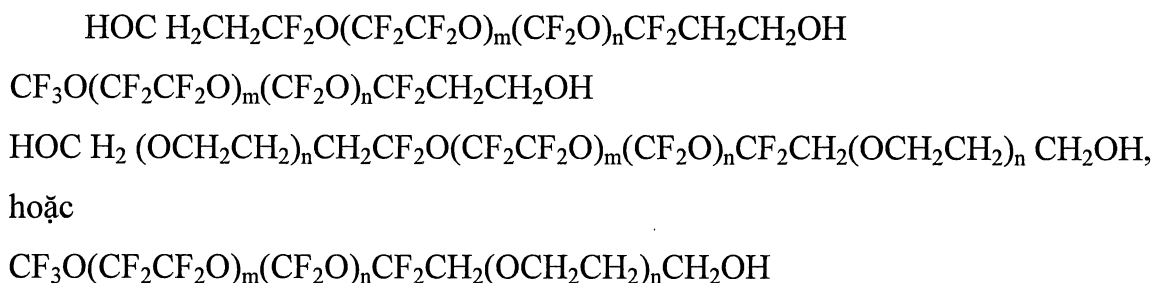
n là số nguyên, tính trung bình, nằm trong phạm vi từ 1 đến 50;

R^f là nhóm chức dẫn xuất từ perfloropolyete chứa nhóm carboxyl tại một đầu của mạch phân tử của nó, perfloropolyete chứa các nhóm carboxyl ở cả hai đầu của mạch phân tử

của nó, perfloropolyete chứa nhóm hydroxyl tại một đầu của mạch phân tử của nó, hoặc perfloropolyete chứa các nhóm hydroxyl ở cả hai đầu của mạch phân tử của nó, khối lượng phân tử trung bình của perfloropolyete nằm trong phạm vi từ 500 đến 4000.

2. Polyme ete flo hóa theo điểm 1, trong đó n là số nguyên, tính trung bình, nằm trong phạm vi từ 10 đến 30.
3. Polyme ete flo hóa theo điểm 1 hoặc 2, trong đó khối lượng phân tử trung bình số của R^f từ 1000 đến 3000.
4. Polyme ete flo hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó R^f là dẫn xuất từ:





trong đó m, n, p, q là số nguyên, và tính trung bình, độc lập với nhau, nằm trong phạm vi từ 1 đến 50.

5. Polyme ete flo hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó khối lượng phân tử trung bình số của polyme ete flo hóa là từ 1000 đến 100000.
6. Polyme ete flo hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó khối lượng phân tử trung bình số của polyme ete flo hóa là từ 2000 đến 5000.
7. Phương pháp điều chế polyme ete flo hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, phương pháp bao gồm:
 - a) trộn perflopolyete chứa R_f , các monome có khả năng tạo thành các cấu trúc A và B theo điểm 1, và chất ức chế làm ổn định liên kết đôi cacbon;
 - b) đun nóng hỗn hợp đến nhiệt độ nằm trong phạm vi từ 90 đến 120°C, và
 - c) duy trì nhiệt độ này trong thời gian từ 2 đến 5 giờ.
8. Phương pháp theo điểm 7, trong đó tỉ lệ mol giữa perflopolyete chứa R_f , monome có khả năng tạo thành cấu trúc A, và monome có khả năng tạo thành cấu trúc B là 1 : 1 đến 15 : 1 đến 15.
9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó tỉ lệ mol của perflopolyete chứa R_f , monome có khả năng tạo thành cấu trúc A, và monome có khả năng tạo thành cấu trúc B là 1 : 5 đến 10 : 5 đến 10.
10. Chế phẩm phủ bao gồm polyme ete flo hóa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 hoặc được điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 9.

FIG. 1

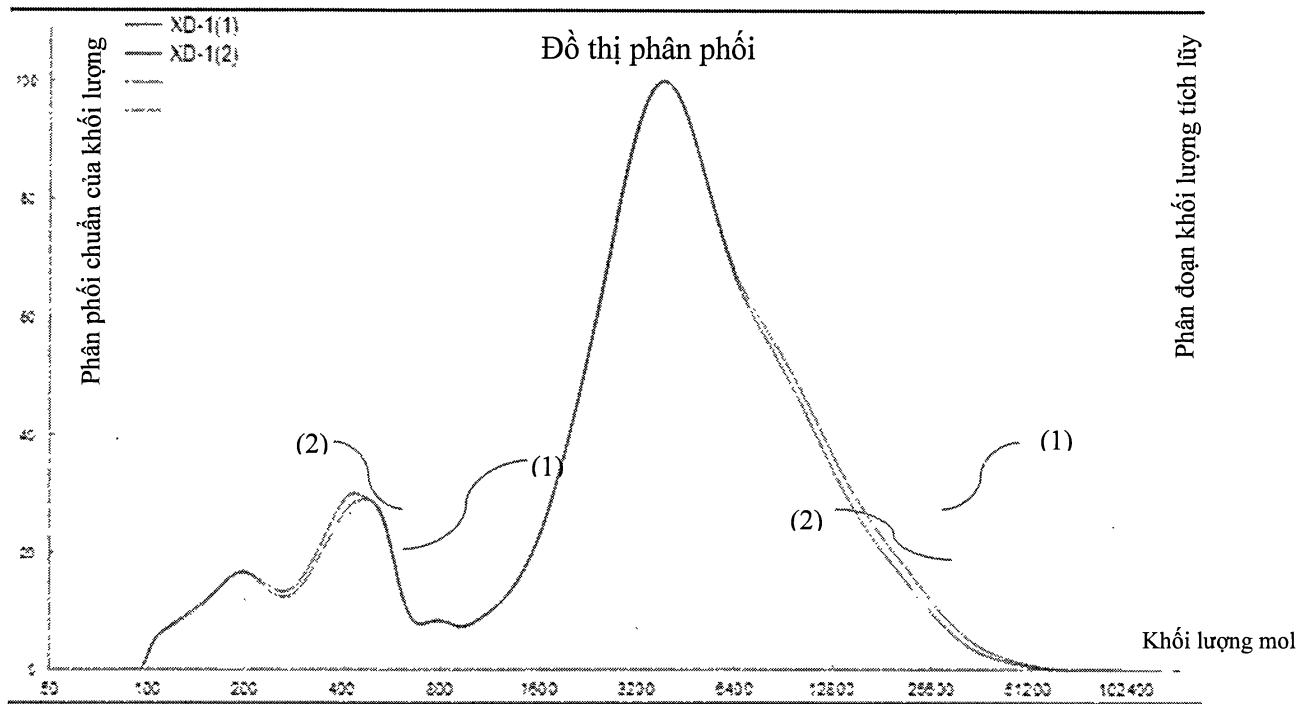


FIG. 2

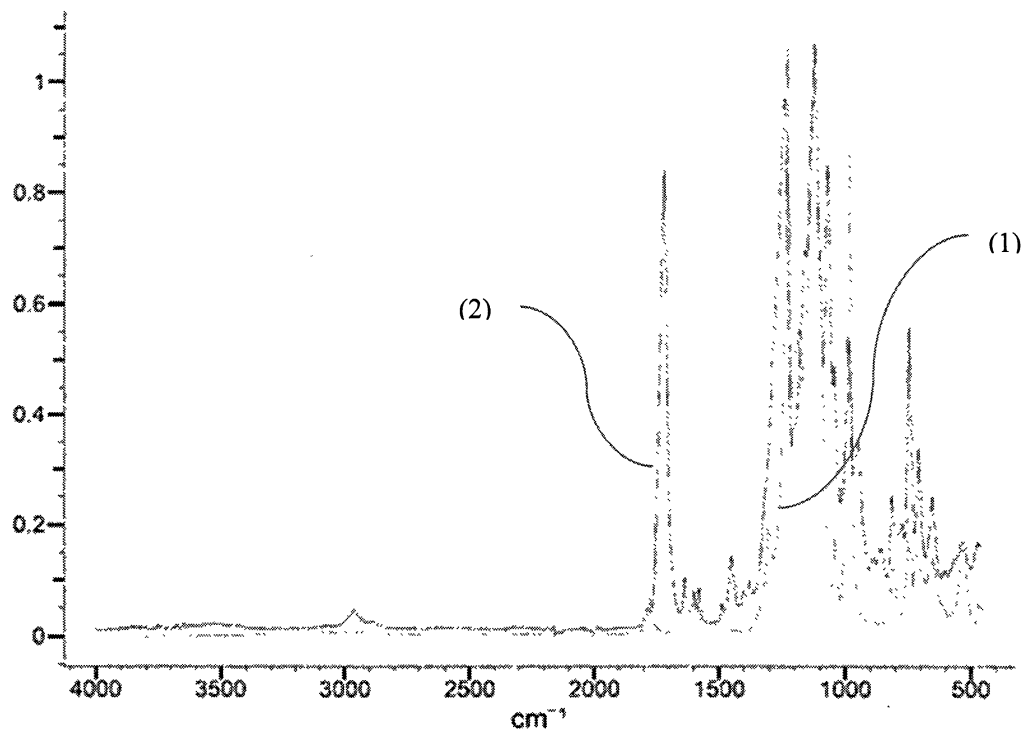


FIG. 3

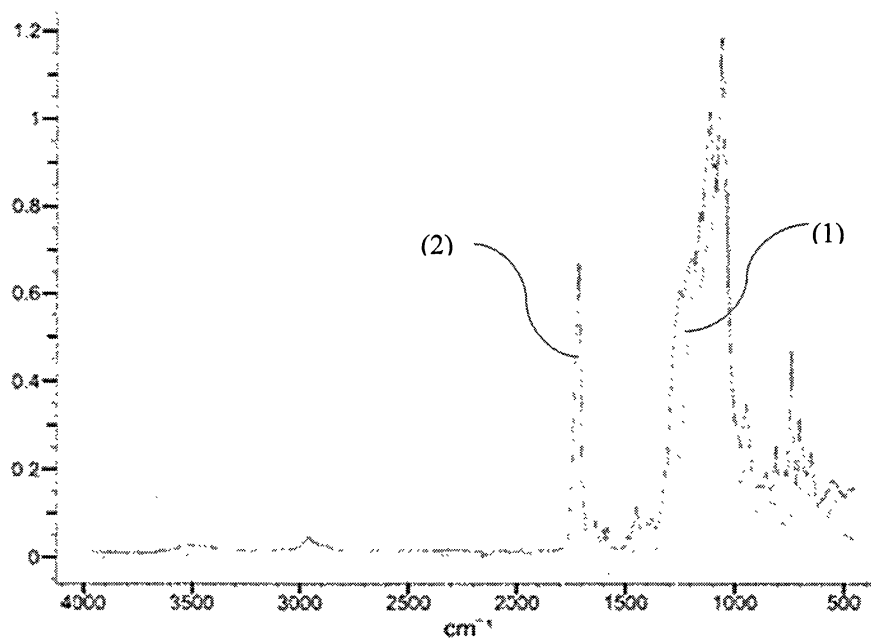


FIG. 4a

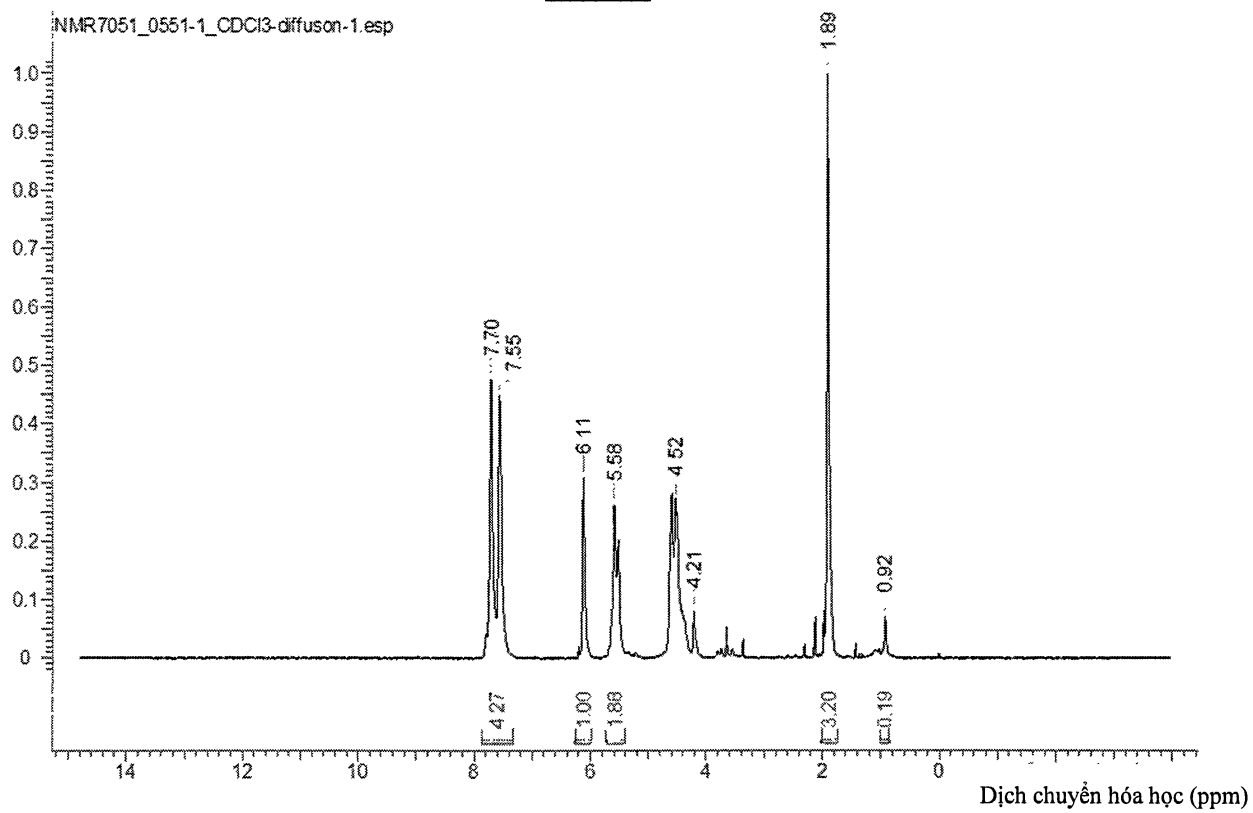


FIG. 4b

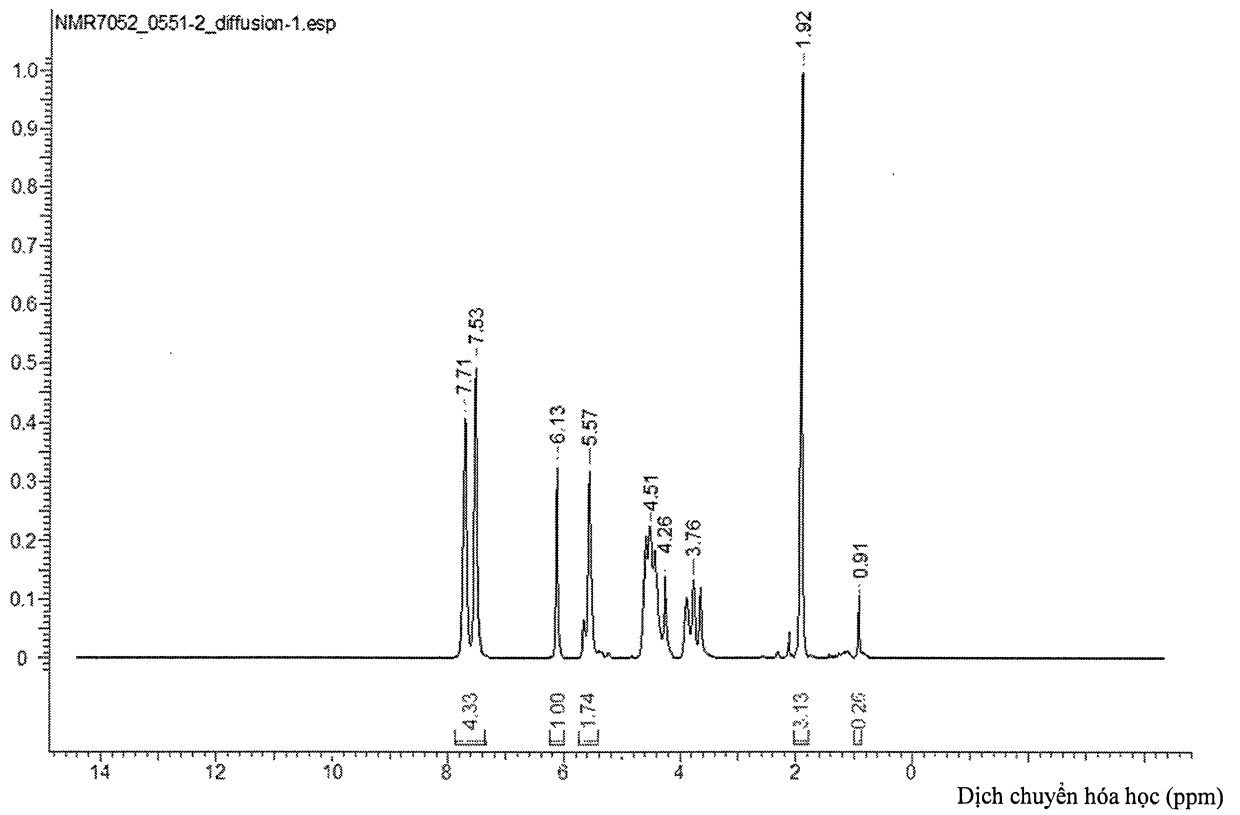
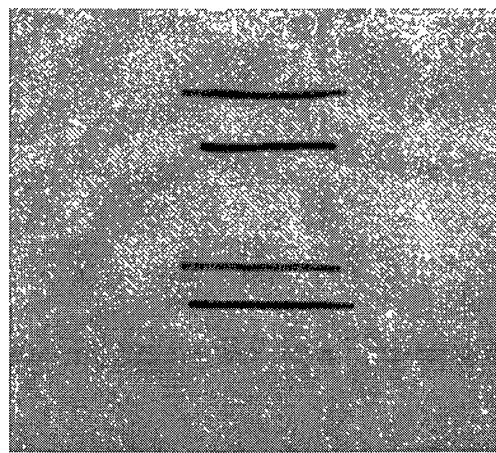
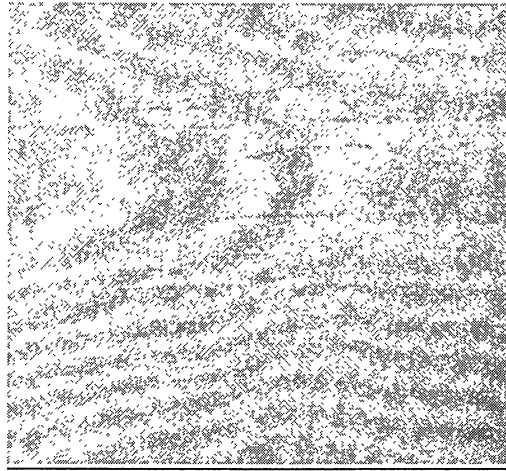


FIG. 5a



(a) Nhựa UV

FIG. 5b



(b) nhựa UV +1 % khối lượng nhựa flo hóa