



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

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

(11)



1-0048148

(51)^{2021.01} C09D 167/08; C09F 9/00

(13) B

(21) 1-2022-03417

(22) 07/12/2020

(86) PCT/EP2020/084848 07/12/2020

(87) WO2021/116006 A1 17/06/2021

(30) 19214856.7 10/12/2019 EP

(45) 25/07/2025 448

(43) 26/09/2022 414A

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

Christian Neefestraat 2, 1077 WW Amsterdam, Netherlands

(72) VAN GORKUM, Remy (NL); BOSCH, Niels Aalfons Gerhard (NL); MEIJER, Michel Daniel (NL); VERTEGAAL, Rudolphus Arnoldus Cornelis (NL).

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

(54) CHẾ PHẨM PHỦ GÓC DUNG MÔI HAI THÀNH PHẦN VÀ NỀN ĐƯỢC PHỦ CHẾ PHẨM NÀY

(21) 1-2022-03417

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần bao gồm:

A thành phần bao gồm nhựa có thể tự oxy hóa bao gồm các axit béo chưa bão hòa và phức chất kim loại-phối tử với vai trò chất xúc tác làm khô, trong đó kim loại là mangan, vanadi hoặc sắt; và

B thành phần bao gồm hợp chất (met)acrylat và hợp chất thiol, trong đó hợp chất (met)acrylat là este có nhóm chức poly (met)acryloyl của axit (met)acrylic và rượu đa chức hoặc dime có nhóm chức poly (met)acryloyl của este như vậy,

trong đó thành phần B không chứa chất xúc tác làm khô,

trong đó thành phần A không chứa hợp chất bao gồm nhóm thiol và hợp chất bao gồm nhóm chức (met)acryloyl, và

trong đó chế phẩm phủ không chứa coban.

Sáng chế còn đề xuất nền được phủ chế phẩm này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần và nên được phủ với lớp phủ được quét từ chế phẩm phủ như vậy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần với kết quả là lớp phủ chống xước rất cứng đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế. Lớp phủ như vậy thường dựa vào công nghệ đóng rắn isoxyanat. Chế phẩm phủ như vậy bao gồm thành phần nhựa bao gồm polyme kết dính có nhóm chức phản ứng với isoxyanat, chẳng hạn như polyeste có nhóm chức OH hoặc ankyt, và thành phần đóng rắn bao gồm chất đóng rắn có nhóm chức isoxyanat, thông thường là di-isoxyanat.

Tuy nhiên, các chất đóng rắn có nhóm chức isoxyanat độc và tạo thành môi nguy hiểm cho sức khỏe của người dùng. Do đó, có nhu cầu đối với chế phẩm phủ không chứa isoxyanat có thể tạo ra các tính chất phủ tương tự.

Chế phẩm phủ gốc nhựa ankyt hoặc nhựa nhựa có thể tự oxy hóa khác thường dẫn đến kết quả là lớp phủ không cứng hoặc chống trầy xước như lớp phủ liên kết ngang bằng isoxyanat. Để tăng độ cứng của lớp phủ gốc ankyt, nhựa ankyt đã được phối trộn với các hợp chất có nhóm chức acryloyl hoặc methacryloyl.

Ví dụ, patent Hoa Kỳ số US 4,014,830 bộc lộ chế phẩm phủ bao gồm nhựa nhựa ankyt được phối trộn với từ 1 đến 10 % khối lượng tính trên tổng khối lượng sản phẩm phối trộn là este polyacrylat hoặc polymetacrylat của rượu đa chức.

Công bố đơn sáng chế quốc tế số WO 01/46294 bộc lộ chế phẩm phủ một thành phần bao gồm nhựa ankyt, chất làm khô, và polythiol với vai trò chất liên kết ngang. Tỷ lệ đương lượng của nhóm chức SH và liên kết cacbon-cacbon chưa bão hòa nhỏ hơn 0,3; ví dụ từ 0,04 đến 0,12.

Theo Công bố đơn sáng chế quốc tế số WO 02/46294, polythiol được thêm vào nhựa ankyt để cải thiện quá trình đóng rắn ở nhiệt độ thấp so với chế phẩm phủ ankyt thông thường đã biết.

Tuy nhiên, việc thêm hợp chất thiol vào nhựa ankyt với chất làm khô, đã được phát hiện là dẫn đến độ ổn định khi bảo quản có hạn và mùi sulfua không mong muốn.

Không có chế phẩm phủ gốc ankyt nào được bộc lộ dẫn đến lớp phủ có độ cứng có thể so sánh với chế phẩm phủ đóng rắn bằng isoxyanat.

Có nhu cầu đối với lớp phủ cứng, chống trầy xước tốt hơn là không cần đóng rắn bằng isoxyanat.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay người ta đã biết rằng các lớp phủ không có isoxyanat, cứng, chống trầy xước có thể thu được từ chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần có thành phần A bao gồm nhựa có thể tự oxy hóa với các axit béo chưa bão hòa và phức chất kim loại - phối tử với vai trò chất xúc tác làm khô và thành phần B bao gồm hợp chất (met)acrylat có nhóm chức poly(met)acryloyl và hợp chất thiol.

Theo đó, ở khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần bao gồm:

A thành phần bao gồm nhựa có thể tự oxy hóa bao gồm các axit béo chưa bão hòa và phức chất kim loại - phối tử với vai trò chất xúc tác làm khô, trong đó kim loại là mangan, vanadi hoặc sắt; và

B thành phần bao gồm hợp chất (met)acrylat và hợp chất thiol, trong đó hợp chất (met)acrylat là este có nhóm chức poly (met)acryloyl của axit (met)acrylic và rượu đa chức hoặc dime có nhóm chức poly (met)acryloyl của este như vậy,

trong đó thành phần B không chứa chất xúc tác làm khô,

trong đó thành phần A không chứa hợp chất bao gồm nhóm thiol và hợp chất bao gồm nhóm chức (met)acryloyl, và

trong đó chế phẩm phủ không chứa coban.

Chế phẩm phủ theo sáng chế đã được phát hiện là dẫn đến kết quả là các lớp phủ rất cứng, chống trầy xước, nhanh chóng không dính sau khi sơn phủ.

Hơn nữa, từng thành phần A và B đã được phát hiện là ổn định khi bảo quản và, khi trộn hai thành phần này, chế phẩm phủ có thời gian bảo quản trong thùng chấp nhận được. Ưu điểm khác của chế phẩm phủ theo sáng chế là nó có thể được điều chế

sao cho không có mùi khó chịu điển hình của hydro sulfua.

Ở khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất nên được phủ với lớp phủ từ chế phẩm phủ theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chế phẩm phủ theo sáng chế là chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần. Nó bao gồm thành phần A và thành phần B. Các thành phần A và B được sản xuất và bảo quản riêng biệt và được kết hợp ngay trước khi sử dụng để thu được chế phẩm phủ. Thời gian bảo quản trong thùng (thời gian mà chế phẩm phủ có thể được sơn phủ ở nhiệt độ trong khoảng từ 15 đến 25 °C mà độ nhớt không tăng do các phản ứng liên kết ngang đến mức mà việc sơn phủ không còn thực hiện được), tùy thuộc vào các thành phần được sử dụng, cụ thể là nhựa có thể tự oxy hóa, chất xúc tác làm khô, hợp chất (met)acrylat, và hợp chất thiol. Ưu tiên hơn là thời gian bảo quản trong thùng của chế phẩm phủ trong khoảng từ 30 phút đến 240 phút, ưu tiên hơn là từ 60 phút đến 120 phút.

Thành phần A bao gồm nhựa có thể tự oxy hóa bao gồm các axit béo chưa bão hòa. Nhựa có thể tự oxy hóa với các axit béo chưa bão hòa là nhựa tạo thành màng nhờ hóa hơi chất mang dạng lỏng (dung môi hữu cơ và/hoặc nước) sau đó là đóng rắn nhựa thông qua các phản ứng tự oxy hóa gốc tự do. Quá trình sau còn gọi là quá trình làm khô hóa học hoặc oxy hóa. Các liên kết cacbon-cacbon chưa bão hòa trong các axit béo phản ứng với oxy từ khí quyển để tạo thành các hydroperoxit sau đó phân hủy tạo thành các gốc tự do. Việc tái tổ hợp các gốc tự do này khiến các nối đôi được tạo thành giữa các mạch polyme. Theo cách này, chế phẩm phủ dạng lỏng bao gồm nhựa có thể tự oxy hóa cứng lại tạo thành lớp phủ đóng rắn cứng. Quá trình này còn được gọi là tự oxy hóa hoặc làm khô oxy hóa.

Nhựa có thể tự oxy hóa trong thành phần A có thể là nhựa có thể tự oxy hóa bất kỳ thích hợp bao gồm các axit béo chưa bão hòa, ví dụ polyacrylat được biến tính với các axit béo chưa bão hòa hoặc nhựa ankyt, ưu tiên hơn là nhựa ankyt.

Ưu tiên hơn là nhựa có thể tự oxy hóa bao gồm các axit béo chưa bão hòa có từ 12 đến 22 nguyên tử cacbon, ưu tiên hơn là các axit béo chưa bão hòa có hai liên kết cacbon-cacbon chưa bão hòa hoặc hơn và 12 đến 22 nguyên tử cacbon. Ví dụ về các

axit béo chưa bão hòa thích hợp bao gồm axit oleic, axit rixinoleic, axit linoleic, axit linolenic, và axit eleostearic. Các axit béo dẫn xuất từ dầu lạnh, dầu hướng dương, dầu đậu nành, dầu trẩu hoặc dầu hạt cải đặc biệt thích hợp. Ưu tiên hơn là các axit béo trong nhựa có thể tự oxy hóa có chỉ số iot trong khoảng từ 120 đến 180, ưu tiên hơn là từ 135 đến 180. Chỉ số iot được định nghĩa là khối lượng iot tính theo gam được tiêu thụ bởi 100 gam axit béo. Nhắc đến chỉ số iot trong bản mô tả này có nghĩa là nhắc đến chỉ số iot được xác định theo ISO 3961.

Trong phương án ưu tiên, nhựa có thể tự oxy hóa là nhựa ankyt.

Nhựa ankyt có thể là nhựa ankyt bất kỳ thích hợp. Các nhựa ankyt thích hợp đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và có thể thu được bằng phản ứng của rượu đa chức, đa axit và dầu hoặc axit béo chưa bão hòa.

Ví dụ về rượu hai chức thích hợp bao gồm etylen glycol, 1,3-propan diol, 1,6-hexan diol, 1,12-đodecan diol, 3-metyl-1,5-pentan diol, 2,2,4-trimetyl-1,6-hexan diol, 2,2-đimetyl-1,3-propan diol, và 2-metyl-2-xyclohexyl-1,3-propan diol. Ví dụ về triol thích hợp là glyxerin, trimetylol etan, và trimetylol propan. Các rượu đa chức thích hợp có nhiều hơn ba nhóm hydroxyl là pentaerythritol, sorbitol, và sản phẩm ete hóa của các hợp chất này, chẳng hạn như ditrimetylol propan và đi-, tri-, và tetrapentaerythritol.

Ví dụ về đa axit thích hợp bao gồm axit phtalic, axit xitric, axit fumaric, axit mesaconic, axit maleic, axit xitraconic, axit isophtalic, axit terephtalic, axit 5-tert. butyl isophtalic, axit trimelitic, axit pyromelitic, axit succinic, axit adipic, axit 2,2,4-trimetyl adipic, axit azelaic, axit sebacic, các axit béo dime hóa, axit xyclopentan-1,2-đicacboxylic, axit xyclohexan-1,2-đicacboxylic, axit 4-metylxyclohexan-1,2-đicacboxylic, axit tetrahydrophthalic, axit endometylen-xyclohexan-1,2-đicacboxylic, axit butan-1,2,3,4-tetra-cacboxylic, axit endoisopropyliden-xyclohexan-1,2-đicacboxylic, axit xyclo-hexan-1,2,4,5-tetracacboxylic, và axit butan-1,2,3,4-tetracacboxylic. Nếu muốn, các axit cacboxylic có thể được sử dụng dưới dạng anhydrit hoặc dưới dạng este, ưu tiên hơn là este của rượu có từ một đến bốn nguyên tử cacbon.

Nhựa ankyt tốt hơn là nhựa ankyt với tỉ lệ dầu thấp, ưu tiên hơn tỉ lệ dầu trong

khoảng từ 20 đến 40%, ưu tiên hơn nữa là từ 25 đến 38%. Nhắc đến tỉ lệ dầu ở đây có nghĩa là khối lượng axit béo tính trên tổng khối lượng rắn của nhựa ankyt.

Phân tử lượng trung bình số của nhựa ankyt ưu tiên hơn là trong khoảng từ 1.000 đến 5.000 g/mol, ưu tiên hơn là từ 1.500 đến 3.500 g/mol, ưu tiên hơn nữa là từ 2.000 đến 3.000 g/mol. Phân tử lượng trung bình khối của nhựa ankyt ưu tiên hơn là trong khoảng từ 5.000 đến 50.000 g/mol, ưu tiên hơn là từ 10.000 đến 30.000 g/mol, ưu tiên hơn nữa là từ 12.000 đến 20.000 g/mol. Trong phương án đặc biệt ưu tiên, phân tử lượng trung bình số của nhựa ankyt trong khoảng từ 1.500 đến 3.500 g/mol và phân tử lượng trung bình khối trong khoảng từ 10.000 đến 30.000 g/mol. Phân tử lượng trung bình khối và phân tử lượng trung bình số 12 phân tử lượng trung bình khối và phân tử lượng trung bình số như được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC) trong đó sử dụng các chuẩn polystyren theo ISO 16014-1.

Chất xúc tác làm khô trong thành phần A là phức chất kim loại - phối tử, trong đó kim loại là mangan, vanadi hoặc sắt. Các phức chất mangan-, vanadi-, và sắt-phối tử đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế với vai trò chất làm khô chính dùng cho nhựa có thể tự oxy hóa như nhựa ankyt. Phức chất mangan-, vanadi-, hoặc sắt-phối tử thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng, ví dụ vanadyl bis(axetyl axetonat) hoặc phức chất của sắt hoặc mangan với phối tử cho nitơ. Ưu tiên hơn là, chất xúc tác làm khô là phức chất sắt-phối tử hoặc phức chất mangan, vì đã phát hiện ra rằng các chế phẩm phủ có phức chất sắt-phối tử hoặc phức chất mangan-phối tử có thời gian bảo quản trong thùng tốt hơn các chế phẩm phủ có phức chất vanadi-phối tử với vai trò chất xúc tác làm khô.

Các phức chất thích hợp của sắt hoặc mangan và phối tử cho nitơ, ví dụ, được bộc lộ trong các công bố đơn sáng chế quốc tế số WO 2012/079624 và WO 2012/093250. Các phức chất sắt-phối tử thích hợp bao gồm các phức chất của sắt và phối tử bispidin, cụ thể là phức chất sắt-bispidon. Ưu tiên hơn, chất xúc tác làm khô là phức chất mangan-phối tử, ưu tiên hơn nữa là phức chất mangan-1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazaxyclononan. Phức chất mangan-1,4,7-trimetyl-1,4,7-triazaxyclononan được đặc biệt ưu tiên.

Kim loại và phối tử có thể được thêm riêng biệt vào thành phần A để tạo thành phức chất kim loại - phối tử ngay tại chỗ. Nếu phức chất kim loại-phối tử, ví dụ, là phức chất mangan-1,4,7-trimetyl-1,4,7-triazaxyclononan, mangan có thể được thêm vào dưới dạng muối mangan cacboxylat và phối tử có thể được thêm vào như vậy. Khi đó phức chất mangan-1,4,7-trimetyl-1,4,7-triazaxyclononan được tạo thành trong thành phần A, theo cách tương tự như đã được mô tả trong công bố đơn sáng chế quốc tế số WO 2013/092441.

Chế phẩm phủ không chứa coban và do đó thành phần nhựa không chứa chất xúc tác làm khô gốc coban. Đã phát hiện ra rằng sự có mặt của coban trong chế phẩm phủ kết hợp nhựa có thể tự oxy hóa, hợp chất (met)acrylat và hợp chất thiol như được định nghĩa ở đây, dẫn đến sự mất màu hơi đỏ của chế phẩm phủ khi trộn thành phần bao gồm coban với thành phần bao gồm hợp chất thiol.

Thành phần A có thể bao gồm thêm các chất làm khô phối hợp và/hoặc các chất làm khô phụ. Chất làm khô phối hợp, còn gọi là chất làm khô xuyên suốt, thúc đẩy quá trình tạo thành màng bởi tương tác với các nhóm cacboxyl và hydroxyl trong chất kết dính polyme. Như vậy, chất làm khô phối hợp có thể làm cầu nối hai hoặc nhiều mạch polyme. Các nhóm cacboxyl và hydroxyl như vậy có thể có mặt ngay từ đầu trong nhựa ankyt hoặc có thể được tạo thành trong quá trình làm khô. Chất làm khô phối hợp bao gồm chất làm khô kim loại trên cơ sở ziriconi (Zr), stronti (Sr), nhôm (Al), bismut (Bi), lantan (La), neodymi (Nd), chì (Pb), hoặc bari (Ba). Chất làm khô phụ, còn gọi là chất làm khô phụ trợ, là các hợp chất gốc kim loại tồn tại ở trạng thái oxy hóa đơn và không hoạt động dưới tác dụng xúc tác của chính chúng. Chất làm khô phụ ảnh hưởng đến tốc độ làm khô bởi tương tác với chất làm khô chính. Chất làm khô phụ bao gồm các xà phòng kim loại của canxi (Ca), kẽm (Zn), kali (K) và liti (Li).

Thành phần A tốt hơn là bao gồm chất chống nhăn màng sơn lỏng. Các chất chống nhăn màng sơn lỏng đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và bao gồm phenol, hydroquinon, hydroxylamin, cụ thể là N,N-đialkylhydroxylamin, và oxim.

Thành phần B bao gồm hợp chất (met)acrylat và hợp chất thiol. Hợp chất (met)acrylat và hợp chất thiol tốt hơn là các hợp chất khác nhau, trong đó hợp chất

(met)acrylat không chứa nhóm chức thiol và hợp chất thiol không chứa nhóm chức (met)acryloyl.

Hợp chất (met)acrylat là este có nhóm chức poly (met)acryloyl của axit acrylic acid hoặc axit metacrylic và rượu đa chức hoặc dime có nhóm chức poly (met)acryloyl của este như vậy. Những hợp chất như vậy có phân tử lượng tương đối nhỏ và có hai hoặc nhiều nhóm chức (met)acryloyl có thể polyme hóa, tốt hơn là từ hai đến bốn nhóm chức polymerizable (met)acryloyl có thể polyme hóa. Hợp chất như vậy tốt hơn là hợp chất có nhóm chức đi-, tri-, hoặc tetra-(met)acryloyl. Tốt hơn là, hợp chất (met)acrylat có phân tử lượng trong khoảng từ 180 đến 500 g/mol, ưu tiên hơn từ 200 đến 400 g/mol.

Ví dụ về hợp chất (met)acrylat thích hợp bao gồm trimetyloetan triacrylat, trimetylolpropan triacrylat, trimetyloetan trimetacrylat, trimetylolpropan trimetacrylat, tetrametylenglycol đimetacrylat, tri-etylen glycol đimetacrylat, tetraetylen glycol diacrylat, tetraetylen glycol đimetacrylat, neopentyl glycol đimetacrylat, 1,3-propandioldimetacrylat, 1,4-butandioldimetacrylat, pentaerythritol trimetacrylat, pentaerythritol tetrametacrylat, và di(trimetylolpropan) tetraacrylat.

Tốt hơn là, hợp chất (met)acrylat là hợp chất metacrylat, tức là este của axit metacrylic và rượu đa chức. Đã phát hiện ra rằng độ ổn định khi bảo quản của thành phần B với hợp chất metacrylat tốt hơn hợp chất acrylat so sánh. Các hợp chất metacrylat ưu tiên là trimetylolpropan trimetacrylat, trimetyloetan trimetacrylat, neopentyl glycol đimetacrylat, và pentaerythritol tetrametacrylat, ưu tiên hơn trimetylolpropan trimetacrylat.

Hợp chất thiol có thể là hợp chất thiol có một, hai hoặc nhiều nhóm chức. Hợp chất thiol tốt hơn là có phân tử lượng trong khoảng từ 100 đến 10.000 g/mol, ưu tiên hơn là từ 120 đến 5.000 g/mol, ưu tiên hơn là từ 130 đến 1.000 g/mol. Tốt hơn là, hợp chất thiol là alkanthiol có ít nhất 6 nguyên tử cacbon, cụ thể là từ 10 đến 20 nguyên tử cacbon, hoặc este của axit thioglycolic, axit 2-mercapto propionic hoặc axit 3-mercapto propionic với rượu hoặc rượu đa chức chẳng hạn như glycol, pentaerythritol, dipentaerythritol, hoặc trimetylolpropan. Các hợp chất thiol ưu tiên hơn được chọn từ nhóm bao gồm 1-undecanthiol, 1-dodecanthiol, 1-hexadecanthiol, 1-octadecanthiol, 1-

nonadecanthiol, etylen glycol bis (thioglycolat), etylen glycol bis(2-mercaptopropionat), etylen glycol bis(3-mercaptopropionat), trimetylolpropan tris(2-mercaptopropionat), trimetylolpropan tris(3-mercaptopropionat), pentaerythritol tetrakis(thioglycolat), pentaerythritol tetrakis(2-mercaptopropionat), pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat), và hỗn hợp của hai hoặc nhiều hơn trong số đó. Các hợp chất thiol đặc biệt ưu tiên là các hợp chất thiol có ba hoặc bốn nhóm chức, cụ thể hơn là trimetylolpropan tris(3-mercaptopropionat) hoặc pentaerythritol tetrakis(3-mercapto propionat).

Tỉ lệ mol giữa số nhóm thiol trong hợp chất thiol và số nhóm chưa bão hòa kiểu etylen trong hợp chất (met)acrylat tốt hơn là trong khoảng từ 0,01 đến 0,10, ưu tiên hơn là từ 0,04 đến 0,06. Đã phát hiện ra rằng tại thời gian trước khi lớp phủ vừa sơn phủ trở thành không dính tăng với tỉ lệ cao hơn. Ngoài ra, các tính chất của màng cũng được phát hiện là suy giảm với tỉ lệ cao hơn. Nếu tỉ này rất thấp, thường là dưới 0,01, thời gian đến khi không dính tăng không mong muốn.

Tất cả các hợp chất thiol và tất cả các hợp chất (met)acrylat trong chế phẩm phủ đều ở trong thành phần B. Thành phần A do đó không có hợp chất thiol và không có hợp chất (met)acrylat. Thành phần A không chứa hợp chất bất kỳ có nhóm thiol hoặc nhóm chức (met)acryloyl. Thành phần B không chứa chất xúc tác làm khô bất kỳ. Như vậy, sự có mặt kết hợp của hợp chất thiol hoặc hợp chất (met)acrylat và chất xúc tác làm khô trong một thành phần được loại trừ. Đã phát hiện ra rằng điều này dẫn đến độ ổn định rất tốt khi bảo quản chế phẩm phủ.

Chế phẩm phủ (các thành phần A và B cùng nhau) tốt hơn là bao gồm trong khoảng từ 20 đến 40 % khối lượng là nhựa có thể tự oxy hóa bao gồm các axit béo chưa bão hòa như được trình bày cụ thể trên đây. Ít nhất một phần của nhựa có thể tự oxy hóa bao gồm các axit béo chưa bão hòa trong chế phẩm phủ ở trong thành phần A. Một phần của nhựa có thể tự oxy hóa có thể ở trong thành phần B. Tốt hơn là ít nhất 50 % khối lượng của nhựa có thể tự oxy hóa ở trong thành phần A, ưu tiên hơn ít nhất 80 % khối lượng, ưu tiên hơn nữa là tất cả nhựa có thể tự oxy hóa ở trong thành phần A. Tốt hơn là, chế phẩm phủ không chứa nhựa kết dính bất kỳ ngoài nhựa có thể tự oxy hóa có các axit béo chưa bão hòa.

Lượng nhựa có thể tự oxy hóa và hợp chất (met)acrylat tốt hơn là sao cho nếu hai thành phần được kết hợp để tạo thành chế phẩm phủ, chế phẩm phủ này bao gồm từ 15 đến 40 % khối lượng là hợp chất (met)acrylat tính trên tổng khối lượng nhựa có thể tự oxy hóa và hợp chất (met)acrylat.

Chế phẩm là chế phẩm gốc dung môi. Nhựa có thể tự oxy hóa trong thành phần A được hòa tan trong dung môi hữu cơ. Thành phần B có thể không chứa dung môi hoặc bao gồm dung môi hữu cơ để thu được độ nhớt mong muốn. Tốt hơn là, cả hai thành phần bao gồm dung môi hữu cơ. Chế phẩm phủ tổng, tức là sau khi kết hợp các thành phần A và B tốt hơn là có hàm lượng dung môi hữu cơ trong khoảng từ 25 đến 45 % khối lượng, ưu tiên hơn từ 30 đến 42 % khối lượng.

Dung môi hữu cơ bất kỳ thích hợp có thể được sử dụng. Dung môi hữu cơ thích hợp đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế và bao gồm các dung môi hydrocarbon thơm như toluen và xylen, dung môi hydrocarbon béo như các alkan mạch thẳng và mạch nhánh có từ 6 đến 10 nguyên tử cacbon, và dung môi hữu cơ oxy hóa như rượu, glycol ete, glycol este, alkyl axetat, xeton, este, và glycol ete/este. Dung môi hữu cơ oxy hóa được ưu tiên.

Chế phẩm có thể bao gồm nước, tốt hơn là dưới 10 % khối lượng, ưu tiên hơn là dưới 5 % khối lượng. Thông thường, chế phẩm phủ sẽ bao gồm khoảng từ 0,5 đến 3 % khối lượng là nước.

Chế phẩm phủ tốt hơn là có hàm lượng rắn trong khoảng từ 55 đến 75 % khối lượng, ưu tiên hơn từ 58 đến 70 % khối lượng. Hàm lượng rắn ở đây có nghĩa là hàm lượng rắn như được xác định theo ISO 3251 với khối lượng mẫu ban đầu là 1,0 g, thời gian kiểm nghiệm là 60 phút, ở nhiệt độ 125 °C.

Chế phẩm phủ có thể bao gồm thêm các thành phần thường được sử dụng trong chế phẩm phủ như bột màu trắng và có màu, bột màu đen, và một hoặc nhiều chất phụ gia ví dụ như chất ổn định chống tia cực tím, chất phân tán, chất hoạt động bề mặt, chất chống tĩnh điện, chất chống cháy, chất bôi trơn, chất chống tạo bọt, chất hóa dẻo, chất chống đông, sáp, chất làm đặc, chất làm phẳng và chất diệt sinh vật. Bột màu và chất phụ gia có thể được đưa vào bất kỳ trong số thành phần A và B hoặc cả hai. Bột màu tốt hơn là được đưa vào thành phần A.

Đã phát hiện ra rằng chế phẩm phủ theo sáng chế ổn định khi bảo quản, tức là cả hai thành phần A và B không sệt lại khi bảo quản. Hơn nữa, đã phát hiện ra rằng thành phần B không sinh ra mức độ mùi sulfua ở mức không chấp nhận được. Khi kết hợp hai thành phần, chế phẩm phủ có thời gian bảo quản trong thùng chấp nhận được, cho phép sơn phủ lên nền. Đã phát hiện ra rằng chế phẩm phủ đã được phủ cho kết quả là lớp phủ cứng chống trầy xước khi để cho khô trong không khí ở nhiệt độ thường. Thu được lớp phủ không dính trong thời gian tương đối ngắn. Không cần phải thêm peroxit hoặc chất khơi mào polyme hóa gốc tự do khác vào các thành phần A và B được kết hợp để bắt đầu đóng rắn hoặc đạt được lớp phủ không dính trong thời gian ngắn.

Ở khía cạnh cuối cùng, sáng chế đề xuất nên được phủ lớp phủ được tạo thành từ chế phẩm phủ theo sáng chế. Nền có thể là nền bất kỳ thích hợp, ví dụ như nền gỗ, polyme, composit, kim loại hoặc chất khoáng. Chế phẩm phủ có thể được phủ lên nền trần hoặc nền có sơn lót. Chế phẩm phủ có thể được phủ với vai trò sơn lót hoặc lớp phủ bề mặt, tốt hơn là với vai trò lớp phủ bề mặt. Một hoặc nhiều lớp chế phẩm phủ có thể được phủ. Nếu chế phẩm phủ được sử dụng làm sơn lót, tốt hơn nó bao gồm các thành phần sơn lót thông thường như chất độn. Tốt hơn là, chế phẩm phủ được phủ với vai trò lớp phủ bề mặt.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được minh họa thêm bằng các ví dụ không có tính giới hạn sau đây. Điều chế các thành phần A và B

Dung dịch nhựa ankyl 1

Dung dịch với 80 % khối lượng 12 nhựa ankyl trong xylen được điều chế như sau. Hỗn hợp các axit béo dẫn xuất từ dầu đậu nành, phthalic anhydrit (300 phần khối lượng), axit benzoic (338 phần khối lượng), maleic anhydrit (7 phần khối lượng) và pentaerythritol (308 phần khối lượng) được cho phản ứng trong xylen ở 230 ° C đến khi thu được chỉ số axit dưới 10 mg KOH/g. Ankyl tạo thành có tỉ lệ dầu 35%, phân tử lượng trung bình số 2.663 g/mol, phân tử lượng trung bình khối 19.267 g/mol, và độ nhớt 84 Pa.giây (được xác định với nhớt kế đĩa và nón ở 23 °C và tốc độ trượt là 100 /giây).

Dung dịch với 80 % khối lượng là nhựa ankyt trong xylen được điều chế như sau. Hỗn hợp các axit béo dẫn xuất từ dầu lanh, phtalic anhydrit (291 phần khối lượng), axit benzoic (343 phần khối lượng), maleic anhydrit (7 phần khối lượng) và pentaerythritol (305 phần khối lượng) được cho phản ứng trong xylen ở 230 ° C đến khi đạt được chỉ số axit dưới 12 mg KOH/g. Ankyt tạo thành có tỉ lệ dầu 35%, phân tử lượng trung bình số 2.347 g/mol, phân tử lượng trung bình khối 18.314 g/mol, và độ nhớt 51 Pa.giây (được xác định với nhớt kế đĩa và nón ở 23 ° C và tốc độ trượt là 100 /giây).

Mn Nuodex 10

Phối tử (dung dịch 9,5 % khối lượng)

triazaxyclononan trong D60/dipropyleneglycol metyl ether (1,0:0,4)

Durham Nuodex Calcium 10

Duroct® Zirconium18%

Exkin 2

metyl ethyl ketoxime

Bốn thành phần A khác nhau đã được điều chế bằng cách thêm các chất làm khô và chất chống tạo màng sơn vào dung dịch nhựa ankyl 1 hoặc dung dịch nhựa ankyl 2.

Lượng của các thành phần khác nhau trong các thành phần từ A1 đến A4 được nêu trong Bảng 1 (thành phần theo % khối lượng).

Bảng 1 – Các thành phần từ A1 đến A4

	A1	A2	A3	A4
Nhựa ankyt 1 (hàm lượng rắn 80 % khối lượng)	60,72	60,91		
Nhựa ankyt 2 (hàm lượng rắn 80 % khối lượng)			58,52	58,72
Butyl axetat	36,92	37,04	39,48	39,62
Mn Nuodex 10	0,10	0,10	0,10	0,10
Durham Nuodex Ca 10	0,24	0,24	0,34	0,34
Duroct® Ziriconi 18%	1,22	1,22	0,85	0,85
Dung dịch phối tử	0,32		0,33	
Exkin 2	0,49	0,49	0,38	0,38

Các thành phần B khác nhau được điều chế bằng cách kết hợp hợp chất (met)acrylat và hợp chất thiol.

Bảng 2 – Các thành phần từ B1 đến B9

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
trimethylolpropan trimetacrylat	91			87	95		91		100
trimethylolpropan triacrylat		91							
đi(trimethylolpropan) tetraacrylat			91			95			
trimethylolpropan tris(3-mercaptopropionat)	9	9	9		5	5		100	
1-đodecanthiol				13			9		

Phương pháp kiểm nghiệm

Độ cứng König

Độ cứng König của màng phủ được đánh giá bằng cách sử dụng kiểm nghiệm dao động tắt dần của con lắc theo ISO 1522:2006. Tấm thủy tinh được phủ màng ướn 150 μm , giữ ở nhiệt độ 21 °C và độ ẩm tương đối 49% và quá trình phát triển độ cứng theo thời gian được theo dõi với con lắc König. Số dao động cần thiết để giảm từ độ lệch ban đầu 6° đến độ lệch 3° được đo. Trung bình của các số đo lặp được ghi lại. Độ cứng König được đo sau khi bảo quản 1 ngày, 8 ngày, 14 ngày, 4 tuần, 8, tuần và/hoặc 3 tháng ở nhiệt độ 21 °C và độ ẩm tương đối 49%.

Thời gian không còn dính

Lớp ướn của chế phẩm phủ được phủ lên tấm thủy tinh (10 x 30 cm) bằng cách sử dụng thiết bị sơn phủ kiểm soát K với thanh gạt (kích thước khe là 150 μm). Tấm thủy tinh đã phủ được để cho khô ở nhiệt độ 22 °C và độ ẩm tương đối 44% trên bàn. Sau những khoảng thời gian đều đặn sau khi phủ, trái bông gòn nhỏ được thả lên tấm từ độ cao 10-15 cm. Sau đó tấm được lật tức khắc lên tạo một trong các cạnh ngắn của nó trong khi cạnh ngắn còn lại vẫn tựa lên bàn và được quay ở vị trí thẳng đứng (góc 90° so với bàn). Nếu trái bông gòn dính vào tấm, lớp phủ vẫn còn dính. Thời điểm mà

tại đó quả bông gòn thả từ tấm không dính là thời điểm mà lớp phủ được xem là không dính.

Ví dụ 1 – độ cứng và thời gian không còn dính

Các chế phẩm phủ được điều chế bằng cách trộn thủ công thành phần A và thành phần B như được chỉ ra trên các Bảng 3 và 4 (lượng của các thành phần tính theo phần khối lượng). Các chế phẩm phủ từ 2 đến 8 trên Bảng 3 và các chế phẩm phủ từ 13 đến 17 trên Bảng 4 là chế phẩm theo sáng chế; các chế phẩm phủ 1 và 9 đến 11 trên Bảng 3 và các chế phẩm phủ 12 và 18 đến 20 trên Bảng 4 là chế phẩm so sánh (được chỉ ra với dấu *). Độ cứng König và thời gian không còn dính được xác định như được mô tả trên đây. Kết quả được thể hiện trên các Bảng 3 và 4. Kết quả cho thấy các chế phẩm phủ theo sáng chế biểu lộ độ cứng có thể chấp nhận được và có thời gian không còn dính có thể chấp nhận được.

Bảng 3 – Chế phẩm phủ từ 1 đến 11

	1*	2	3	4	5	6	7	8	9*	10*	11*
A1	10 0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
A2											100
B1		11	22								11
B2				11	22						
B3						11	22				
B4								11.5			
B8									1		
B9										10	
Độ nhớt ^a (mPa.giây)	83	58	51	62	60	71	73		69		
Độ cứng König ^b 1 ngày	13	18	23	14	14	13	15		14		
Độ cứng König ^b 8 ngày	33	49	67	41	48	44	60		36		
Độ cứng König ^b 4 tuần	38	54	70	46		47	64	45	40	58	85
Độ cứng König ^b 8 tuần	52	72	89	64		66	81	61	57		
Độ cứng König ^b 3 tháng	63	86	94			82	97	74	70		
Thời gian không còn dính (phút)	30	60	60	60	90	90	90	90	30	240	>70 0

Bảng 4 – Chế phẩm phủ từ 12 đến 20

	12*	13	14	15	16	17	18*	19*	20*
A3	100	100	100	100	100	100	100	100	
A4									100
B5		11	22						11
B6				11	22				
B7						11.5			
B8							1		
B9								10	
Độ nhớt ^a (mPa.giây)	64	62	53	70	74	56	65	58	58
Độ cứng König ^b 1 ngày	10	18	30	11	9	16	10	13	24
Độ cứng König ^b 8 ngày	36	44	70	51	48	42	34	28	76
Độ cứng König ^b 14 ngày	37	80	102	73	74	68	40	38	91
Thời gian không còn dính (phút)	20	38	53	65	106	42	23	72	255

^a được xác định ở 23 °C và tốc độ trượt 10.000 /giây bằng cách sử dụng nhớt kế quay

^b số dao động cần thiết để giảm từ độ lệch ban đầu 6° đến độ lệch 3°

Ví dụ 2 – độ ổn định khi bảo quản

Các chế phẩm phủ hai thành phần khác nhau được điều chế, tất cả với thành phần tổng quát có thể so sánh được (nếu các thành phần A và B lần lượt được kết hợp với tỉ lệ khối lượng là 2:1). Chế phẩm 21 là chế phẩm theo sáng chế. Các chế phẩm từ 22 đến 25 là chế phẩm so sánh.

Độ ổn định khi bảo quản của các thành phần A và B được xác định bằng cách bảo quản các thành phần ở 50 °C và kiểm tra bằng mắt và mũi các thành phần sau 4 tuần.

Các thành phần (tính theo % khối lượng) và độ ổn định khi bảo quản của các thành phần A và B đối với từng chế phẩm phủ từ 21 đến 25 được trình bày trên Bảng 4. Các thành phần A23 và A24 bị sệt lại. Hơn nữa, thành phần A24, biểu lộ mùi sulfua mạnh. Các thành phần A21, A22 và A25 ổn định khi bảo quản (không sệt lại; không biểu lộ mùi sulfua). Các thành phần B22 và B25 sệt lại. Các thành phần B21, B23 và B24 ổn định khi bảo quản (không sệt lại; không biểu lộ mùi sulfua).

Chế phẩm phủ 21 (theo sáng chế) là chế phẩm phủ duy nhất mà hai thành phần của nó có thể được kết hợp tạo thành chế phẩm phủ (mà không sệt lại thành phần bất kỳ).

Bảng 4 Chế phẩm phủ từ 21 đến 25: thành phần (% khối lượng) và độ ổn định khi bảo quản

Chế phẩm phủ	21	22*	23*	24*	25*
Thành phần A	A21	A22	A23	A24	A25
Nhựa ankyt 2 (hàm lượng rắn 80 % khối lượng)	62,3	61,7	61,6	62,0	62,1
Butyl acrylat	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Dung môi este	19,6	19,4	19,4	19,5	19,5
Các chất phụ gia	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Sáp polypropylen micron hóa	12,3	12,1	12,1	12,2	12,2
Mn Nuodex 10	0,1		0,1	0,1	
Durham Nuodex Ca 10	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Duroct Ziriconium 18%	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Dung dịch phối tử	0,7	0,7	0,7		
Exkin 2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Hợp chất thiol ^c		1,2	1,2	1,2	1,2
Độ ổn định khi bảo quản			Sệt lại	Sệt lại, mùi sulfua	
Thành phần B	B21	B22	B23	B24	B25
hợp chất (met)acrylat ^d	45,3	46,4	46,5	45,8	45,7
hợp chất thiol ^c	2,4				
Mn Nuodex 10		0,2			0,2
phối tử solution				1,4	1,4
butyl acrylat	52,2	53,4	53,5	52,8	52,7
Độ ổn định khi bảo quản		Sệt lại			Sệt lại

^c pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat)

^d trimetylolpropantrimetacrylat

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần bao gồm:

A thành phần bao gồm nhựa có thể tự oxy hóa bao gồm các axit béo chưa bão hòa và phức chất kim loại – phối tử với vai trò chất xúc tác làm khô, trong đó kim loại là mangan, vanadi hoặc sắt; và

B thành phần bao gồm hợp chất (met)acrylat và hợp chất thiol, trong đó hợp chất (met)acrylat là este có nhóm chức poly (met)acryloyl của axit (met)acrylic và rượu polyhydric hoặc dime có nhóm chức poly (met)acryloyl của este như vậy,

trong đó thành phần B không chứa chất xúc tác làm khô,

trong đó thành phần A không chứa hợp chất bao gồm nhóm thiol và hợp chất bao gồm nhóm chức (met)acryloyl, và

trong đó chế phẩm phủ không chứa coban.

2. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm 1, trong đó tỉ lệ mol giữa nhóm thiol trong hợp chất thiol và nhóm chưa bão hòa kiểu etylen trong hợp chất (met)acrylat nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,10, ưu tiên hơn là từ 0,04 đến 0,06.

3. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chế phẩm phủ bao gồm trong khoảng từ 15 đến 40 % khối lượng là hợp chất (met)acrylat tính trên tổng khối lượng của nhựa có thể tự oxy hóa và hợp chất (met)acrylat.

4. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó chế phẩm phủ có hàm lượng rắn trong khoảng từ 55 đến 75 % khối lượng.

5. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó hợp chất (met)acrylat là hợp chất có nhóm chức đi-, tri-, hoặc tetra-(met)acryloyl.

6. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó hợp chất (met)acrylat là hợp chất metacrylat, ưu tiên hơn là trimetylolpropan trimetacrylat.

7. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó các axit béo trong nhựa có thể tự oxy hóa có chỉ số iod trong khoảng từ 135 đến 180.
8. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó nhựa có thể tự oxy hóa là nhựa ankyt.
9. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm 8, trong đó nhựa ankyt có phân tử lượng trung bình khối trong khoảng từ 10.000 đến 30.000 g/mol, ưu tiên hơn là từ 12.000 đến 20.000 g/mol.
10. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm 8 hoặc 9, trong đó nhựa ankyt có phân tử lượng trung bình số trong khoảng từ 1.500 đến 3.500 g/mol, ưu tiên hơn là từ 2.000 đến 3.000 g/mol.
11. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 10, trong đó nhựa ankyt có tỉ lệ dầu trong khoảng từ 20 đến 40%.
12. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó chất xúc tác làm khô là phức chất sắt-phối tử hoặc phức chất mangan-phối tử, ưu tiên hơn là phức chất mangan-phối tử, ưu tiên hơn nữa là phức chất mangan-1,4,7-trimetyl-1,4,7-triazaxyclononan.
13. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó hợp chất thiol là alkanthiol bao gồm từ 10 đến 20 nguyên tử cacbon hoặc este của axit thioglycolic, axit 2-mercapto propionic hoặc axit 3-mercapto propionic với glycol, pentaerythritol, dipentaerythritol hoặc trimetylolpropan.
14. Chế phẩm phủ gốc dung môi hai thành phần theo điểm 13, trong đó hợp chất thiol là hợp chất có nhóm chức tri- hoặc tetra thiol, ưu tiên hơn là trimetylolpropan tris(3-mercaptopropionat) hoặc pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat).
15. Nền được phủ lớp phủ được quét từ chế phẩm phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên.