



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) 
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
1-0050119
(51)^{2022.01} C08F 2/38; C09D 151/00; C09D 5/00; (13) B
C08F 285/00

(21) 1-2023-00376 (22) 05/08/2021
(86) PCT/EP2021/071839 05/08/2021 (87) WO2022/033945 17/02/2022
(30) 20190434.9 11/08/2020 EP
(45) 25/08/2025 449 (43) 25/08/2023 425A
(73) ALLNEX NETHERLANDS B.V. (NL)
Synthesebaan 1, 4612 RB BERGEN OP ZOOM, the Netherlands
(72) MESTACH, Dirk (BE); BOHORQUEZ, Silfredo (NL); VAN DE SANDEN - VAN
AERT, Karin (NL); VAN GORKUM, Ankie (NL).
(74) Công ty TNHH Tư vấn Phạm Anh Nguyên (ANPHAMCO CO.,LTD.)

(54) CHẾ PHẨM PHỦ NỀN NƯỚC

(21) 1-2023-00376

(57) Sáng chế đề cập đến chất phân tán polyme vinyl nền nước PD bao gồm oligome vinyl ưa nước, oligome vinyl kỵ nước và polyme vinyl thu được bằng phản ứng trùng hợp nhũ tương của monome không bão hòa etylen được dẫn xuất từ nguyên liệu hóa dầu hoặc nguyên liệu tái tạo. Sáng chế cũng đề cập đến quy trình tạo chất phân tán polyme vinyl nền nước; đến chế phẩm phủ bao gồm chất phân tán polyme vinyl nền nước này và phương pháp tạo chế phẩm phủ; đến chế phẩm sơn bao gồm chất phân tán polyme vinyl nền nước; và đến vật phẩm được phủ bằng chế phẩm phủ hoặc chế phẩm sơn. Chế phẩm phủ này đặc biệt thích hợp để ứng dụng cho gỗ trang trí và gỗ công nghiệp.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất phân tán polyme vinyl nền nước PD bao gồm oligome vinyl ưa nước, oligome vinyl kỵ nước và polyme vinyl thu được bằng phản ứng trùng hợp nhũ tương của monome không bão hòa etylen từ nguyên liệu hóa dầu hoặc tái tạo. Sáng chế cũng đề cập đến quy trình tạo chất phân tán polyme vinyl nền nước; chế phẩm phủ bao gồm chất phân tán polyme vinyl nền nước này và phương pháp tạo chế phẩm phủ này; chế phẩm sơn bao gồm chất phân tán polyme vinyl nền nước này; và vật phẩm được phủ bằng chế phẩm phủ hoặc chế phẩm sơn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhiệt độ tạo màng tối thiểu (MFFT) của chế phẩm phủ nền nước thường liên quan chặt chẽ với nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) của polyme phân tán. Bằng cách kiểm soát hình thái của các hạt phân tán, khoảng cách giữa MFFT và T_g có thể được mở rộng. Kết hợp MFFT thấp với T_g cao là cách đã biết trong tình trạng kỹ thuật để kết hợp các đặc tính trái ngược nhau như hàm lượng hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) thấp với các đặc tính cơ học, hóa học và đặc tính chống thấm nước tốt. Tuy nhiên, vấn đề cụ thể đối với các chế phẩm phủ nền nước trong tình trạng kỹ thuật vẫn là khoảng thời gian ngắn trong đó lớp sơn phủ mới sơn có thể được thao tác lại mà không để lại các vết lỗi có thể nhìn thấy trên lớp phủ đã đóng rắn như vết cọ, vết lăn, vết bụi phun (thường được gọi là ‘phun quá mức’) hoặc các đường có thể nhìn thấy tại các đường nối giữa các lớp sơn phủ liền kề.

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

Từ lâu đã có mong muốn cải thiện thời gian mở của sơn nền nước dựa trên các chế phẩm phủ tạo màng nền nước.

Tài liệu EP 0 758 364 B2 bộc lộ chế phẩm phủ nền nước bao gồm một chất phân tán polyme được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương của monome không bão hòa etylen với sự có mặt của dung dịch nước của oligome chức axit được tạo thành từ các monome không bão hòa olefin có quan hệ thuận lợi giữa MFFT và độ cứng Koenig. Tuy nhiên, sáng chế này không đề cập đến các đặc tính ứng dụng của các lớp phủ công thức như thời gian mở hoặc viền ướt.

Công bố sáng chế WO2012084973 mô tả chế phẩm phủ polyme nền nước bao gồm một polyme vinyl A có khối lượng phân tử trung bình khối M_w nằm trong khoảng từ 1000 đến 150000 g/mol và giá trị axit $> 5\text{mg KOH/g}$; và một polyme vinyl B có khối lượng phân tử trung bình khối M_w ít nhất là 80000 g/mol và giá trị axit $< 35\text{ mg KOH/g}$; trong đó % khối lượng của các monome không bão hòa olefin được sử dụng để tạo thành polyme A và polyme B theo tỷ lệ từ 5:70 đến 95:30 và cộng tối đa 100% và trong đó ít nhất 20% khối lượng của ít nhất một trong số các polyme A và hoặc polyme B được dẫn xuất từ ít nhất một monome không bão hòa olefin có thể tái tạo sinh học. Về cơ bản, các polyme này thực hiện chính xác như được mô tả trong tài liệu EP 0 758 364 B2, khác biệt ở chỗ sử dụng các monome được dẫn xuất từ sinh khối. Một lần nữa, sáng chế này cũng không đề cập đến các đặc tính ứng dụng của các chế phẩm phủ nền nước bao gồm chúng.

Sáng chế FR 2 940 801 mô tả quy trình sản xuất methyl metacrylat bằng cách oxy hóa metacrolein thành axit metacrylic và este hóa axit metacrylic bằng metanol, đặc trưng ở chỗ các chất phản ứng được dẫn xuất hoàn toàn hoặc một phần từ sinh khối.

Sáng chế US 2011/0144265 bộc lộ việc sử dụng este alkyl của axit itaconic được polyme hóa trong môi trường nước với sự có mặt của các phân tử hạt. Các polyme thành phẩm có thể được sử dụng làm chất kết dính trong keo, sơn và công thức giấy.

Sáng chế FR 2 943 347 bộc lộ polyme có cấu trúc lõi-vỏ bao gồm polyme lõi đàn hồi, có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh dưới 25°C và polyme vỏ có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh trên 25°C , đặc trưng ở chỗ ít nhất một trong số các polyme này bao gồm este axit acrylic hoặc este axit metacrylic bao gồm cacbon hữu cơ được dẫn xuất từ sinh khối theo tiêu chuẩn ASTM D6866.

Vẫn cần có các chế phẩm phủ nền nước có hàm lượng VOC thấp và có các đặc tính chống thấm nước, hóa học và cơ học tốt (hoặc thậm chí được cải thiện) kết hợp với thời gian mở được cải thiện (lâu hơn, được mở rộng hơn) của các lớp phủ nền nước (hoặc sơn) thành phẩm dựa trên đó (so với các chế phẩm đã được bộc lộ trong tình trạng kỹ thuật). Hơn nữa, nhu cầu về các chế phẩm phủ nền nước bền vững hơn có các đặc tính ứng dụng tốt trong khi cần ít chất đồng dung môi hơn vẫn tiếp tục tăng. Việc thay thế các monome được dẫn xuất từ nguyên liệu hóa thạch bằng các monome được dẫn xuất từ nguyên liệu tái tạo cũng góp phần tạo nên đặc tính bền vững của lớp phủ làm từ chúng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh của sáng chế, đề xuất chất phân tán polyme vinyl nền nước PD, như được nêu trong các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, đề xuất quy trình tạo chất phân tán polyme vinyl nền nước PD, như được nêu trong số các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Theo các khía cạnh khác của sáng chế, chế phẩm phủ bao gồm chất phân tán polyme vinyl nền nước này và phương pháp tạo chế phẩm phủ này, công thức sơn (hoặc chế phẩm sơn) bao gồm chế phẩm phủ này, vật phẩm được phủ chế phẩm phủ này và việc sử dụng chất phân tán polyme vinyl nền nước cũng được đề xuất, như được nêu trong các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Các khía cạnh thuận lợi của sáng chế này được nêu trong yêu cầu bảo hộ (các điểm phụ thuộc) và được trình bày thêm trong phần mô tả dưới đây.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất chất phân tán polyme vinyl nền nước dùng trong các chế phẩm phủ theo sáng chế. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD này bao gồm:

- 1) chất phân tán nền nước hoặc dung dịch nước của oligome vinyl OL1 thu được bằng phương pháp đồng trùng hợp nhũ tương gốc tự do của hỗn hợp monome bao gồm:
 - a) từ 5 đến 20% khối lượng các monome không bão hòa etylen chứa nhóm chức axit M1 hoặc tiền chất của chúng;
 - b) từ 5 đến 90% khối lượng monome không bão hòa etylen không ion M2 khác với M1;
 - c) từ 0,5 đến 10% khối lượng monome không bão hòa etylen M3 có nhóm chức để tạo liên kết ngang sau khi tạo màng;
 - d) từ 0,5 đến 10% khối lượng của ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA;tổng % khối lượng của các monome M1, M2, M3 và chất chuyển chuỗi CTA bằng 100% khối lượng;
- 2) chất phân tán nền nước của oligome vinyl OL2 có thể thu được bằng phương pháp đồng trùng hợp nhũ tương gốc tự do của:
 - a) từ 0 đến 5% khối lượng monome không bão hòa etylen chứa nhóm chức axit M1' hoặc tiền chất của chúng;
 - b) từ 5 đến 99,5% khối lượng monome không bão hòa etylen không ion M2' khác với M1';
 - c) từ 0 đến 5% khối lượng monome không bão hòa etylen M3' có nhóm chức để tạo liên kết ngang sau khi tạo màng;
 - d) từ 0 đến 5% khối lượng monome không bão hòa etylen thúc đẩy kết dính M4';
 - e) từ 0 đến 3% khối lượng, tốt hơn là từ 0,1 đến 3% khối lượng monome không bão hòa polyetylen M5';

f) từ 0,5 đến 10% khối lượng của ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA';
tổng % khối lượng của các monome M1', M2', M3', M4', M5' và chất chuyển chuỗi CTA' bằng 100% khối lượng; và

3) polyme vinyl P ở dạng phân tán nền nước (hoặc chất phân tán nền nước của polyme vinyl P) bao gồm:

- a) từ 0 đến 5% khối lượng của monome không bão hòa etylen chứa nhóm chức axit M1'' hoặc tiền chất của chúng;
- b) từ 5 đến 99,5% khối lượng của monome không bão hòa etylen không ion M2'' khác với M1'';
- c) từ 0 đến 5% khối lượng của monome không bão hòa etylen M3'' có nhóm chức để tạo liên kết ngang sau khi tạo màng;
- d) từ 0 đến 5% khối lượng của monome không bão hòa etylen thúc đẩy kết dính M4'';
- e) từ 0 đến 3% khối lượng, tốt hơn là từ 0,1 đến 3% khối lượng của monome không bão hòa polyetylen M5'';
- f) từ 0 đến 1% khối lượng của ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA'', tốt hơn là 0% khối lượng của CTA'';

tổng % khối lượng của các monome M1'', M2'', M3'', M4'', M5'' và chất chuyển chuỗi CTA'' bằng 100% khối lượng.

Tốt hơn là, chất phân tán polyme vinyl nền nước PD bao gồm:

- 1) chất phân tán nền nước hoặc dung dịch nước của oligome vinyl OL1 thu được bằng phương pháp đồng trùng hợp nhũ tương gốc tự do của hỗn hợp monome bao gồm:
 - a) từ 5 đến 20% khối lượng của monome không bão hòa etylen chứa nhóm chức axit M1 hoặc tiền chất của chúng;
 - b) từ 5 đến 90% khối lượng monome không bão hòa etylen không ion M2 khác với M1;
 - c) từ 0,5 đến 10% khối lượng monome không bão hòa etylen M3 có nhóm chức để tạo liên kết ngang sau khi tạo màng;
 - d) từ 0,5 đến 10% khối lượng của ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA;

tổng % khối lượng của các monome M1, M2, M3 và chất chuyển chuỗi CTA bằng 100% khối lượng;

- 2) chất phân tán nền nước của oligome vinyl OL2 thu được bằng phương pháp đồng trùng hợp nhũ tương gốc tự do của:

- a) từ 0 đến 5% khối lượng monome không bão hòa etylen chứa nhóm chức axit M1' hoặc tiền chất của chúng;
- b) từ 5 đến 99,5% khối lượng monome không bão hòa etylen không ion M2' khác với M1';

- c) từ 0 đến 5% khối lượng monome không bão hòa etylen M3' có nhóm chức để tạo liên kết ngang sau khi tạo màng;
 - d) từ 0 đến 5% khối lượng của monome không bão hòa etylen thúc đẩy kết dính M4';
 - e) từ 0,1 đến 3% khối lượng monome không bão hòa polyetylen M5';
 - f) từ 0,5 đến 10% khối lượng của ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA';
- tổng % khối lượng của các monome M1', M2', M3', M4', M5' và chất chuyển chuỗi CTA' bằng 100% khối lượng; và
- 3) polyme vinyl P ở dạng phân tán nền nước (hoặc chất phân tán nền nước của polyme vinyl P) bao gồm:
- a) từ 0 đến 5% khối lượng của monome không bão hòa etylen chứa nhóm chức axit M1'' hoặc tiền chất của chúng;
 - b) từ 5 đến 99,5% khối lượng của monome không bão hòa etylen không ion M2'' khác với M1'';
 - c) từ 0 đến 5% khối lượng của monome không bão hòa etylen M3'' có nhóm chức để tạo liên kết ngang sau khi tạo màng;
 - d) từ 0 đến 5% khối lượng monome không bão hòa etylen thúc đẩy kết dính M4'';
 - e) từ 0,1 đến 3% khối lượng của monome không bão hòa polyetylen M5'';
 - f) từ 0 đến 1% khối lượng của ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA'', tốt hơn là 0% khối lượng của CTA'';

tổng % khối lượng của các monome M1'', M2'', M3'', M4'', M5'' và chất chuyển chuỗi CTA'' bằng 100% khối lượng.

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

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

"Oligome vinyl" là polyme có khối lượng phân tử thấp thu được bằng phương pháp trùng hợp gốc các monome không bão hòa etylen.

"Oligome vinyl ưa nước" là polyme có khối lượng phân tử thấp có các nhóm chức phân cực như nhóm axit, hoặc nhóm hydroxyl, cacbonyl hoặc amin. Trong phạm vi của sáng chế, giá trị axit của oligome ít nhất là 45 mg KOH/g.

"Oligome vinyl kỵ nước" và "polyme vinyl kỵ nước" tương ứng là polyme có khối lượng phân tử thấp và cao không có nhóm chức có ái lực với nước. Trong phạm vi của sáng chế, cả hai loại oligome có giá trị axit bằng hoặc thấp hơn 25 mg KOH/g.

"Polyme vinyl" là polyme được dẫn xuất từ monome vinyl có chứa liên kết đôi cacbon-cacbon.

Trong phần mô tả của sáng chế, "sinh khối" dùng để chỉ các vật liệu hữu cơ trong đó cacbon đến từ các nguồn sinh học phi hóa thạch. Ví dụ về vật liệu tái tạo sinh học bao gồm,

nhưng không giới hạn ở đường, tinh bột, ngô, sợi tự nhiên, mía, củ cải đường, trái cây họ cam quýt, cây thân gỗ, xenluloza, lignoxenluloza, hemixenluloza, khoai tây, dầu thực vật, các polysacarit khác như pectin, chitin, levan, và pululan, và sự kết hợp của chúng. Trong phần mô tả này, “sinh khối” còn được hiểu là vật liệu được dẫn xuất từ sinh học, vật liệu hoặc nguyên liệu tái tạo (sinh học) hoặc vật liệu được dẫn xuất từ tái tạo sinh học.

Chất phân tán polyme vinyl theo sáng chế được sản xuất bằng một quy trình tuần tự. Trong bước đầu tiên, oligome vinyl (ưa nước) OL1 được tạo ra với chức axit bằng phương pháp trùng hợp polyme các monome cho oligome vinyl OL1 với sự có mặt của một hoặc nhiều chất chuyển chuỗi (CTA). Sau bước trùng hợp này, oligome OL1 được hòa tan (một phần hoặc hoàn toàn) bằng cách thêm vào một bazơ như một hydroxit kim loại kiềm, amoniac, một amin hữu cơ hoặc hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là bazơ là một bazơ dễ bay hơi.

Trong bước thứ hai, hoặc monome cho oligome vinyl OL2 hoặc monome cho polyme vinyl P được polyme hóa với sự có mặt của oligome vinyl được trung hòa (một phần hoặc hoàn toàn) OL1.

Cụ thể hơn, trong bước thứ hai, monome cho oligome vinyl (kỵ nước) OL2 được polyme hóa với sự có mặt của một hoặc nhiều chất chuyển chuỗi CTA' và với sự có mặt của oligome vinyl (ưa nước) được trung hòa (một phần hoặc hoàn toàn) OL1, tiếp theo là bước thứ ba trùng hợp các monome cho polyme vinyl (kỵ nước) P với sự có mặt của cả oligome vinyl (ưa nước) được trung hòa (một phần hoặc hoàn toàn) OL1 và oligome vinyl (kỵ nước) OL2 được tạo thành ở bước trước đó. Theo một cách khác, trong bước thứ hai, monome cho polyme vinyl (kỵ nước) P được polyme hóa với sự có mặt của oligome vinyl (ưa nước) được trung hòa (một phần hoặc hoàn toàn) OL1, tiếp theo là bước thứ ba trùng hợp các monome cho oligome vinyl (kỵ nước) OL2 với sự có mặt của một hoặc nhiều chất chuyển chuỗi CTA' và với sự có mặt của cả oligome vinyl được trung hòa (một phần hoặc hoàn toàn) OL1 và polyme vinyl (kỵ nước) P được tạo thành trong bước trước đó.

Trong phần mô tả này, oligome vinyl “được trung hòa một phần” OL1 đề cập đến ít nhất phần của các nhóm axit có trong oligome vinyl OL1 được trung hòa.

Trong phần mô tả này, oligome vinyl “được trung hòa hoàn toàn” OL1 đề cập đến tất cả các nhóm axit có trong oligome vinyl OL1 được trung hòa.

Tốt hơn là, oligome vinyl OL1, oligome vinyl OL2, và/hoặc polyme vinyl P được điều chế bằng phản ứng trùng hợp nhũ tương gốc tự do trong nước, tốt hơn là mỗi oligome vinyl OL1, oligome vinyl OL2, và polyme vinyl P được điều chế bằng phản ứng trùng hợp nhũ tương gốc tự do trong nước.

Trong quy trình theo sáng chế, tùy chọn ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA" được thêm vào trong phản ứng trùng hợp polyme vinyl P, tốt hơn là không thêm chất chuyển chuỗi CTA" (tức là, tốt hơn là chất phân tán nền nước của polyme vinyl P được tạo thành bao gồm 0% khối lượng CTA").

Bằng quy trình tuần tự theo sáng chế, để tạo thành chất phân tán polyme vinyl theo sáng chế, các hạt polyme có cấu trúc nhiều pha được tạo thành trong chất phân tán, pha nằm ở ngoại vi của các hạt bao gồm oligome vinyl (ưa nước) OL1 và bên trong của các hạt bao gồm hỗn hợp của oligome vinyl (kỵ nước) OL2 và polyme vinyl (kỵ nước) P.

Theo sáng chế, bằng cách thực hiện quá trình trùng hợp như tương như một quy trình ba giai đoạn trong đó các hạt polyme được tạo thành là kết hợp của oligome vinyl ưa nước, oligome vinyl kỵ nước và polyme vinyl kỵ nước, khoảng cách giữa nhiệt độ tạo màng tối thiểu (MFFT) của chế phẩm phủ nền nước và nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) của polyme phân tán được mở rộng hơn nữa (so với giải pháp kỹ thuật đã biết). Thật vậy, so với giải pháp kỹ thuật đã biết trước đây (thực hiện quy trình hai giai đoạn với oligome ưa nước và polyme kỵ nước), MFFT giờ đây có thể giảm hơn nữa với ít nhất 5°C . Hơn nữa, các chế phẩm phủ trong suốt hoặc có sắc tố bao gồm các chất phân tán theo sáng chế này có thời gian mở lâu hơn ít nhất 5 phút so với các chất của giải pháp kỹ thuật đã biết.

Theo một cách khác nữa, hỗn hợp monome cho oligome vinyl OL2 có thể được định lượng vào một bình chứa hỗn hợp monome cho polyme vinyl P, và hỗn hợp thu được sau đó được định lượng vào lò phản ứng trùng hợp trong đó đã có oligome vinyl được hòa tan (một phần hoặc hoàn toàn) OL1, do đó tạo ra một gradien trong khối lượng phân tử của polyme vinyl được hình thành. Việc tạo ra một gradien trong chế phẩm polyme đã được biết trong tình trạng kỹ thuật này như được mô tả trong sáng chế US 6,617,389 B1 và US 6,444,749 B2. Ngoài ra, có thể có chế độ trùng hợp ngược, tức là định lượng hỗn hợp monome cho polyme vinyl P vào bình chứa hỗn hợp monome cho oligome vinyl OL2, sau đó định lượng hỗn hợp monome thu được vào lò phản ứng trùng hợp trong đó đã có oligome vinyl được hòa tan (một phần hoặc hoàn toàn) OL1, do đó, việc tạo ra một gradien trong khối lượng phân tử của polyme vinyl cũng được hình thành.

Tốt hơn là, oligome vinyl OL2 và/hoặc polyme vinyl P có một chức axit (xác định theo tiêu chuẩn ISO 3682) thấp hơn so với oligome vinyl OL1, khác biệt là chức axit ít nhất là 20mg KOH/gam, tốt hơn nữa là, oligome vinyl OL2 và polyme vinyl P đều có một chức axit thấp hơn so với oligome vinyl OL1, khác biệt là chức axit ít nhất là 20mg KOH/gam.

Tỷ lệ khối lượng của oligome vinyl OL1 và OL2 với polyme vinyl P (OL1:OL2:P) có thể nằm trong khoảng từ 10:45:45 đến 90:5:5, tốt hơn là từ 60:20:20 đến 40:30:30, tốt nhất là tỷ lệ 55:22,5:22,5.

Monome vinyl M1, M1' và M1''

Monome không bão hòa etylen chứa nhóm chức axit M1, M1' và M1'', mỗi loại độc lập, có thể được chọn từ nhóm bao gồm monome chứa nhóm chức axit cacboxylic và tiền chất của nó, chẳng hạn như axit acrylic, axit metacrylic, axit maleic anhydrit, axit maleic hoặc một nửa este của nó, axit fumaric hoặc các nửa este của nó, β -cacboxyetyl acrylat và axit itaconic hoặc các nửa este của nó.

Trong phần mô tả này, "tiền chất" (hoặc monome tiền chất) dùng để chỉ hợp chất hóa học tham gia vào phản ứng hóa học tạo monome mong muốn (tức là hợp chất hóa học sinh ra monome mong muốn). Các ví dụ không bị giới hạn về monome tiền chất là anhydrit maleic, anhydrit itaconic hoặc anhydrit axit (met)acrylic có thể thủy phân tạo thành monome chứa nhóm chức axit cacboxylic.

M1, M1' và M1'' có thể giống nhau hoặc khác nhau. Những monome này có thể được sản xuất (được dẫn xuất) từ nguyên liệu hóa dầu hoặc từ sinh khối. Có thể thu được toàn bộ hoặc một phần các monome M1, M1' và M1'' tái tạo sinh học từ các nguồn tái tạo sinh học. Axit acrylic được dẫn xuất từ sinh học có thể được sản xuất từ glyxerol hoặc axit hydroxy propionic, các dẫn xuất của axit hydroxy propionic hoặc hỗn hợp của chúng. Axit itaconic được dẫn xuất từ sinh học thu được bằng cách lên men đường và axit metacrylic được dẫn xuất từ sinh học có thể thu được từ axit itaconic (nguồn gốc sinh học) và axit xitric bằng cách decarboxyl hóa axit itaconic được xúc tác bởi các chất xúc tác kim loại chuyển tiếp rắn.

Các monome khác có chứa nhóm chức axit, không chứa nhóm cacboxylic có thể là monome sulphat hoặc sulphonic. Các ví dụ không bị giới hạn có thể được đề cập đến là axit sulphonic 2-acrylamido-2-metylpropan hoặc muối kim loại kiềm, amoniac hoặc muối amin của chúng và muối natri của sản phẩm cộng của allylglycidyl ete với natri bisulphit, 2-sulfoethyl metacrylat hoặc axit 1-(allyloxy)-2-hydroxypropan-1-sulfonic. Ngoài ra cũng có thể sử dụng các monome chứa nhóm chức photphat hoặc photphonat. Ví dụ không bị giới hạn về các monome như vậy là monoacryloxyetyl photphat, SIPOMER® PAM-100 và SIPOMER® PAM-200 (cả hai có sẵn từ Solvay), 10-metacryloyloxydecyl dihydrogen photphat (có sẵn từ Kuraray Co., Ltd.), dimetyl (2-metacryloyloxyetyl) photphonat và dimetyl (2-metacryloyl oxypropyl) photphonat hoặc Etyl 2-[4-(dihydroxy phosphoryl)-2-oxabutyl] acrylat.

Monome vinyl M2, M2' và M2''

Các monome không bão hòa etylen không ion M2, M2' và M2'' tốt hơn là bao gồm styren hoặc dẫn xuất của styren, như alpha-metyl styren, t-butylstyren, toluen vinyl, o-, m-, và p-metylstyren, o-, m-, và p-etylstyren; este alkyl của axit (met)acrylic, este vinyl hoặc monome vinyl có chứa các nhóm hydroxyl. Tốt hơn là monome bao gồm este của axit acrylic và metacrylic, như n-butyl (met)acrylat, isobutyl (met)acrylat, butyl bậc ba (met)acrylat, metyl (met)acrylat, etyl (met)acrylat, 2-etylhexyl (met)acrylat, lauryl(met)acrylat, xycloalkyl (met)acrylat, ví dụ: xyclohexyl (met)acrylat, este của axit itaconic, như dimetyl, dietyl, dipropyl và dibutyl itaconat. Các monome này có thể được dẫn xuất từ nguyên liệu hóa dầu. Ngoài ra, chúng có thể được dẫn xuất từ nguyên liệu tái tạo như axit acrylic, axit metacrylic và metyl metacrylit được dẫn xuất từ sinh học. Các ankan được sử dụng trong quá trình este hóa (chuyển hóa) cũng có thể được dẫn xuất từ sinh học. Ví dụ không bị giới hạn về monome được dẫn xuất từ sinh học như vậy là VISIOMER® Terra C13-MA, VISIOMER® Terra C17.4-MA, 2-octyl acrylat, isobornyl metacrylat và isobornyl acrylat.

Một nhóm monome đặc biệt được dẫn xuất từ sinh học là monome dựa trên glyxerol formal hoặc ketal của glyxerol như glyxerol formal metacrylat (VISIOMER® GLYFOMA có sẵn từ Evonik Resource Efficiency GmbH) hoặc isopropyliden glyxerol metacrylat (BISOMER® IPGMA có sẵn từ Geo Specialty Chemicals).

Cũng có thể sử dụng các diene như 1,3-butadien, isopren, hoặc hỗn hợp của chúng, hoặc được dẫn xuất từ nguyên liệu hóa dầu hoặc nguyên liệu tái tạo. Ngoài ra, các vinyl este, chẳng hạn như vinyl axetat, vinyl alcanoat, hoặc các dẫn xuất của chúng, hoặc hỗn hợp của chúng có thể được sử dụng trong chế phẩm monome. Nitril, chẳng hạn như (met)acrylonitril cũng có thể được sử dụng.

Có thể thu được toàn bộ hoặc một phần các monome M2, M2' và M2'' tái tạo sinh học từ các nguồn tái tạo sinh học.

M2, M2' và M2'' có thể giống hoặc khác nhau. M2, M2' và M2'' được sử dụng để thu được chất phân tán polyme PD theo sáng chế, khác với M1, M1' và M1'' được sử dụng.

Monome vinyl M3, M3', M3''

Monome M3, M3', M3'' chứa các nhóm chức không phải là nhóm axit, có thể được sử dụng để liên kết ngang polyme sau khi tạo màng. Các monome M3, M3' và M3'' có thể giống hoặc khác nhau. Ví dụ về các monome này bao gồm monome chứa nhóm chức hydroxy như hydroxyetyl (met)acrylat, hydroxypropyl (met)acrylat, hydroxybutyl (met)acrylat, cũng như monome chứa nhóm hydroxy an như glycidyl metacrylat. Các nhóm chức hydroxy có thể được liên kết ngang với polyisoxyanat ở nhiệt độ môi trường xung quanh đến nhiệt độ tăng dần. Ví dụ về polyisoxyanat như vậy bao gồm các loại biến tính ưa nước có sẵn dưới tên thương mại BAYHYDUR® từ Covestro và EASQUA™ từ Vencorex. Ngoài ra, cũng có thể sử dụng polyisoxyanat kỵ nước, hoặc hỗn hợp của polyisoxyanat ưa nước và kỵ nước. Liên kết ngang với polyisoxyanat khỏi đòi hỏi nhiệt độ cao hơn. Các ví dụ thêm nữa về monome liên kết ngang bao gồm dẫn xuất của (met)acrylamit như N-metylol (met)acrylamit. Các ví dụ thêm nữa về monome là monome có chứa nhóm cacbonyl như acrolein, metacrolein, crotonaldehyt, 4-vinylbenzaldehyt, vinyl alkyl xeton có từ 4 đến 7 nguyên tử cacbon như vinyl metyl xeton. Các ví dụ thêm nữa bao gồm acrylamido pivalaldehyt, metacrylamid pivalaldehyt, 3-acrylamidometyl-anisaldehyt, điaxeton acrylat và điaxeton metacrylat, và các amit chứa keto như điaxeton acrylamit. Các sản phẩm cộng của monome phản ứng carboxylic như glycidyl (met)acrylat và axit levulinic cũng có thể được sử dụng. Cũng có thể sử dụng monome có nhóm chức axetoaxetoxy. Ví dụ về các monome như vậy là axetoaxetoxyetyl metacrylat, axetoaxetoxyetyl acrylat, axetoaxetoxypropyl acrylat, allyl axetoaxetat và axetoaxetoxybutyl acrylat.

Có thể sử dụng các monome không bão hòa olefin khác là monome mang nhóm este được dẫn xuất từ axit béo như oleyl (met)acrylat, linoleyl (met)acrylat và linolenyl (met)acrylat, quá trình tổng hợp monome này được mô tả trong tài liệu J. Appl. Poly. Sci.,

30, 4571-4582 (1985), vinyl este tương tự hoặc monome thu được từ phản ứng cộng giữa glycidyl (met)acrylat và axit béo như được đề cập trong đơn sáng chế GB 2237276 của Anh. Các monome này cung cấp khả năng làm khô oxy hóa tự động cho polyme vinyl. Các monome khác có thể được sử dụng bao gồm vinyloxazolin dieste của axit béo không bão hòa, chẳng hạn như DAPRO® FX 521 có bán trên thị trường từ Elementis Specialities. Khi sử dụng liên kết ngang dựa trên quá trình làm khô oxy hóa, các chất làm khô kim loại như carboxylat kim loại trong đó kim loại là coban, chì, sắt, mangan, vanadi, canxi, stronti, ziricon, kẽm, liti và bari, sẽ được thêm vào chất phân tán polyme hoặc sau đó trong quá trình tạo lớp phủ. Tất cả các monome M3, M3' và M3'' được dẫn xuất từ nguyên liệu hóa dầu hoặc tái tạo.

Các monome M3, M3' và M3'' tái tạo sinh học có thể thu được toàn bộ hoặc một phần từ các nguồn có khả năng tái tạo sinh học. Tốt hơn là, các monome M1, M1', M1'', M2, M2', M2'', M3, M3' và/hoặc M3'' được dẫn xuất từ các nguồn có khả năng tái tạo sinh học, tốt hơn nữa là được dẫn xuất từ isobutyl acrylat có khả năng tái tạo sinh học, glyxerol formal metacrylat, isopropyliden glyxerol metacrylat, isobornyl metacrylat, isobornyl acrylat, và/hoặc itaconat alkyl, tốt nhất là được dẫn xuất từ isobutyl acrylat có khả năng tái tạo sinh học, glyxerol formal metacrylat, isopropyliden glyxerol metacrylat, isobornyl metacrylat, và/hoặc alkyl itaconat.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, các nhóm chức của monome M3, M3' và M3'', là các nhóm cacbonyl hoặc axetoaxetat.

Theo một phương án ưu tiên đặc biệt, các monome M3, M3' và M3'' được chọn từ nhóm bao gồm axetoaxetoxyetyl metacrylat, điaxeton acrylamit, và hỗn hợp của chúng. Các liên kết ngang sử dụng kết hợp với các nhóm chức nói trên đã được biết bởi những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này và bao gồm di- hoặc polyamin, carbohydrazit và di- hoặc poly carboxylic axit hydrazit. Liên kết ngang có thể xảy ra ở nhiệt độ môi trường xung quanh hoặc nhiệt độ tăng dần. Liên kết ngang có thể đã được kết hợp sẵn trong các chất phân tán polyme vinyl trong hoặc sau quá trình tổng hợp hoặc có thể được thêm vào ở giai đoạn sau, ví dụ như trong quá trình tạo chế phẩm phủ.

Monome không bão hòa etylen thúc đẩy kết dính M4' và M4''

Các monome không bão hòa etylen thúc đẩy kết dính M4' và M4'' nói chung là các monome chứa các nhóm chức dựa trên nitơ chẳng hạn như các nhóm amino, ureido hoặc N-dị vòng. M4' và M4'' có thể giống hoặc khác nhau. Ví dụ về các monome như vậy là dimetyl aminoetyl(met)acrylat, dietyl aminoetyl(met)acrylat, 3-dimetylamino-2,2-dimetylpropyl-1-(met)-acrylat, N-dimetylaminometyl(met)acrylamit, N-(4-morpholinometyl) (met)acrylamit, vinyl imidazol, và vinyl pyrrolidôn. Có thể đề cập thêm các hợp chất có vòng pyrrolidin, piperidin, morpholin, piperazin, imidazol, pyrrolidin-(2)-one hoặc imidazolidin-2-one (etylen ure). Trường hợp này tốt hơn là các monome chứa nhóm chức ureido như N-(2-

metacryloxyetyl)etylen ure, 1-(2-(3-alyloxy-2-hydroxypropylamino) etyl)-imidazolidin-2-one và 2-etylenureido -etyl metacrylat.

Monome không bão hòa polyetylen M5' và M5''

Monome không bão hòa polyetylen M5' và M5'' là các chất liên kết ngang có từ hai đến sáu nhóm không bão hòa etylen trên mỗi phân tử. Các monome liên kết ngang này đã tạo liên kết ngang cho polyme trong quá trình trùng hợp và không nhầm lẫn với các monome như M3, M3' và M3''. M5' và M5'' có thể giống nhau hoặc khác nhau.

Ví dụ về các monome này là triallyl xyanurat, vinyl hoặc alyl acrylat hoặc metacrylat, divinyl benzen, diol diacrylat và diol đimetaacrylat như butylen glycol (1,3) đimetaacrylat, butylen glycol (1,3) diacrylat, etylen glycol đimetaacrylat và etylen glycol diacrylat, triol triacrylat của triol trimetaacrylat như trimetylolpropan trimetaacrylat, trimetylolpropan triacrylat, trimetylolpropan trimetaacrylat, trimetylolpropan triacrylat và metylen bisacrylamit hoặc metylen bismetaacrylamit. Lượng chất liên kết ngang được sử dụng thường nằm trong khoảng từ 0 đến 5% khối lượng, tốt hơn là từ 0,01 đến 5% khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,01 đến 3% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 3% khối lượng. Sự có mặt của một lượng nhỏ chất liên kết ngang có thể có tác dụng có lợi đối với độ cứng của màng và đặc tính bám dính.

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

Các chất chuyển chuỗi CTA, CTA', CTA'' được sử dụng để kiểm soát khối lượng phân tử của oligome vinyl OL1 và OL2 và, nếu cần, polyme vinyl P. CTA, CTA' và CTA'' có thể giống hoặc khác nhau. Các chất chuyển chuỗi có thể kỵ nước hoặc ưa nước. Các chất chuyển chuỗi kỵ nước nói chung là alkyl của aryl mercaptan (R-SH với R = C4-C22 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh hoặc aryl) hoặc este của rượu mạch dài với mercaptan chức axit carboxylic (R-O(O)C-X-SH với R = C4-C22 alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh hoặc aryl và X = (CH₂)_n với n = 1 đến 6). Ví dụ không bị hạn chế về các chất chuyển chuỗi kỵ nước là n-butyl mercaptan, 2-ethylhexyl mercaptopropionat, n-dodecyl mercaptan, t-dodecyl mercaptan, n-butyl mercaptopropionat, n-octyl mercaptan, isododecyl mercaptan, octadecyl mercaptan, alyl mercaptopropionat, alyl mercaptoacetat, crotyl mercaptopropionat, crotyl mercaptoacetat. Các chất chuyển chuỗi ưa nước thường có nhóm chức hydroxyl hoặc axit góp phần vào khả năng hòa tan trong nước (một phần) của các oligome vinyl. Các ví dụ không bị hạn chế về chất chuyển chuỗi ưa nước là: axit mercapto propionic, etanol 2-mercaptopropionat và axit mercaptoacetic.

Các chất chuyển chuỗi khác không chứa lưu huỳnh bao gồm hydrocacbon được halogen hóa hoặc chất chuyển chuỗi xúc tác. Ngoài ra, có thể sử dụng đime alpha-metyl styren hoặc oligome của đime alpha-metyl styren. Một phương pháp khác để tổng hợp polyme có khối lượng phân tử được xác định rõ là sử dụng diaryleten. Diphenyleten thường được sử dụng bao gồm diphenyleten.

Tốt hơn là, chỉ sử dụng các chất chuyển chuỗi CTA và CTA' để chỉ kiểm soát khối lượng phân tử của oligome vinyl OL1 và OL2. Theo một phương án ưu tiên, kết hợp của mercaptan kỵ nước và ưa nước được sử dụng trong oligome OL1 và/hoặc OL2 theo tỷ lệ khối lượng từ 10/90 đến 90/10, tốt hơn là 80/20 đến 20/80 và tốt nhất là 70/30 đến 30/70. Theo một phương án ưu tiên, kết hợp của mercaptan kỵ nước và ưa nước được sử dụng trong cả oligome OL1 và OL2 theo tỷ lệ khối lượng từ 10/90 đến 90/10, tốt hơn là 80/20 đến 20/80 và tốt nhất là 70/30 đến 30/70.

Hàm lượng cacbon tái tạo có trong monome được mô tả ở trên có thể được tính dựa trên công thức cấu trúc của monome hoặc có thể được đo theo tiêu chuẩn ASTM D6866A. Hàm lượng cacbon được dẫn xuất từ sinh học được báo cáo là một phần của tổng hàm lượng cacbon hữu cơ (TOC).

Các phương pháp tiêu chuẩn hóa khác để xác định tỷ lệ cacbon tái tạo là ISO 16620-2 và CEN 16640.

Định nghĩa oligome vinyl OL1, OL2 và polyme vinyl P.

Oligome vinyl liên kết ngang có thể phân tán trong nước hoặc hòa tan trong nước OL1 là oligome chức axit được cấu trúc từ monome M1, M2 và M3 và chất chuyển chuỗi CTA. Tốt hơn là oligome này có khối lượng phân tử trung bình số M_n nằm trong khoảng từ 500 g/mol đến 50000 g/mol, tốt hơn là từ 500 g/mol đến 25000 g/mol, tốt hơn nữa là từ 2500 g/mol đến 25000 g/mol và tốt nhất là từ 5000 g/mol đến 20000 g/mol. Khối lượng phân tử trung bình số và khối lượng phân tử trung bình khối (M_n và M_w) của oligome có thể được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm gel sử dụng polyme, chẳng hạn như polystyren, có khối lượng phân tử đã biết làm chất chuẩn và tetrahydrofuran (THF) chứa 2% axit axetic làm chất rửa giải. Tốt hơn là, oligome vinyl liên kết ngang OL1 có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh nằm trong khoảng từ 10 đến 150°C, tốt hơn nữa là từ 20 đến 140°C và tốt nhất là từ 25 đến 130°C.

T_g của oligome OL1 ở đây là viết tắt của nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh được tính và được biết đến là nhiệt độ tại đó polyme chuyển từ trạng thái thủy tinh, giòn sang trạng thái cao su. Giá trị T_g có thể được tính bằng phương trình Fox nổi tiếng (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1, 123 (1956)), đã được biết đến nhiều trong lĩnh vực kỹ thuật này và được biểu thị bằng công thức:

$$1/T_g = W_1/T_g(1) + W_2/T_g(2) + W_3/T_g(3) + \dots$$

trong đó W_1 , W_2 , W_3 , v.v., là phần khối lượng của các comonome (1), (2), và (3), (v.v...), và $T_g(1)$, $T_g(2)$, $T_g(3)$ là nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của các homopolyme tương ứng của chúng. Các giá trị chuyển hóa thủy tinh cho homopolyme được đưa ra trong Sổ tay Polyme, ấn bản lần thứ 4 (các biên tập viên: J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, John Wiley & Sons, Inc. 1999) được sử dụng để tính. T_g được tính theo độ Kelvin có thể dễ dàng chuyển đổi sang độ C.

Tốt hơn là, oligome vinyl OL1 có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (được tính), xác định bằng phương trình Fox, nằm trong khoảng từ 10 đến 150°C, tốt hơn nữa là từ 20 đến 140°C và tốt nhất là từ 25 đến 130°C. Tốt hơn là, oligome vinyl OL1 có trị số axit ít nhất là 45 mg KOH/g, tốt hơn nữa là ít nhất 50mg KOH/g và tốt nhất là ít nhất là 55mg KOH/g (xác định theo tiêu chuẩn ISO 3682).

Các phương pháp ảnh hưởng đến khối lượng phân tử trong quá trình trùng hợp nhũ tương để đạt được số khối lượng phân tử trung bình khối mong muốn đã được biết đến bởi những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Việc kiểm soát khối lượng phân tử của oligome được đề xuất bằng cách sử dụng các chất chuyển chuỗi như các chất được xác định ở trên.

Oligome vinyl liên kết ngang OL1 có thể được điều chế bằng bất kỳ kỹ thuật nào đã biết và có thể bao gồm bước tổng hợp trực tiếp oligome trong quy trình có nước, tức là có mặt nước (ví dụ: bằng cách trùng hợp nhũ tương, trùng hợp huyền phù, trùng hợp vi huyền phù hoặc trùng hợp nhũ tương nhỏ), hoặc bằng cách trùng hợp dung dịch trong đó dung môi có thể là nước hoặc bất kỳ dung môi hữu cơ nào có thể trộn lẫn với nước hoặc được loại bỏ bằng cách chưng cất sau khi oligome được chuyển vào nước. Tốt hơn là oligome vinyl OL1 được điều chế bằng phản ứng trùng hợp nhũ tương gốc tự do trong nước. Quá trình trùng hợp nhũ tương gốc tự do có thể được thực hiện theo lô hoặc theo quá trình trùng hợp bán liên tục.

Quá trình trùng hợp nhũ tương gốc tự do thường sẽ yêu cầu sử dụng chất khơi mào tạo gốc tự do để bắt đầu quá trình trùng hợp. Các chất khơi mào tạo gốc tự do thích hợp bao gồm các peroxit vô cơ như K, Na hoặc amoni persulfat, hydro peroxit hoặc percacbonat; peroxit hữu cơ, chẳng hạn như axyl peroxit bao gồm ví dụ: benzoyl peroxit, alkyl hydroperoxit như t-butyl hydroperoxit và cumen hydroperoxit; dialkyl peroxit như di-t-butyl peroxit; este peroxy như t-butyl perbenzoat và các loại tương tự; hỗn hợp cũng có thể được sử dụng. Trong một số trường hợp, các hợp chất peroxy được sử dụng một cách thuận lợi khi kết hợp với các chất khử thích hợp như Na hoặc K pyrosulphit hoặc bisulphit, natri formaldehyt sulphoxylat, BRUGGOLITE® FF6M (tên thương mại của L. Brüggemann GmbH & Co. KG) hoặc axit iso-ascorbic. Các hợp chất kim loại như Fe-EDTA (etylen điamin tetraaxetat) cũng có thể được sử dụng như một phần của hệ thống khơi mào oxy hóa khử. Các chất khơi mào chức năng azo cũng có thể được sử dụng như azobis(isobutyronitril), 2,2'-azo-bis(2-metyl butan nitril); và 4,4'-azobis(axit 4-cyanovaleric). Có thể sử dụng hệ thống khơi mào phân chia giữa pha nước và pha hữu cơ, ví dụ: kết hợp của t-butyl hydroperoxit, axit iso-ascorbic hoặc BRUGGOLITE® FF6M và Fe-EDTA. Số lượng chất khơi mào hoặc hệ thống chất khơi mào được sử dụng là thông thường, ví dụ: trong phạm vi 0,05 đến 6% khối lượng tính trên tổng (các) monome vinyl được sử dụng. Các chất khơi mào được ưu tiên để điều chế oligome liên kết ngang bao gồm amoni persulfat, natri persulfat, kali persulfat, azobis(isobutyronitrile và/hoặc 4,4'-azobis(axit 4-xyanovaleric). Hầu hết các chất khơi mào được ưu tiên để điều chế oligome liên kết ngang OL1 bao gồm các hệ thống oxy hóa khử và các chất lưu huỳnh như

được mô tả ở trên. Có thể tùy ý thêm một lượng chất khơi mào nữa vào cuối quá trình trùng hợp để giúp loại bỏ bất kỳ monome vinyl nào còn sót lại.

Nếu oligome vinyl liên kết ngang OL1 được tạo bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương, chất hoạt động bề mặt có thể được sử dụng để hỗ trợ quá trình phân tán hoặc nhũ hóa đồng trùng hợp vinyl trong nước (ngay cả khi là tự phân tán). Chất hoạt động bề mặt thích hợp là chất hoạt động bề mặt ion hoặc không ion. Ví dụ về chất nhũ hóa anion là: kali laurat, kali stearat, kali oleat, natri decyl sulphat, natri dodecyl sulphat và natri rosinat. Ví dụ về các chất nhũ hóa không ion là: alkyl mạch thẳng và mạch nhánh và ete glycol polypropylen alkylaryl và thioete và alkyl mạch thẳng và mạch nhánh và ete glycol polypropylen alkylaryl và thioete, alkylphenoxypoly(etylenoxy)etanol chẳng hạn như sản phẩm cộng của 1 mol nonylphenol vào 5-50 mol etylen oxit, hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của sunfat hoặc photphat của sản phẩm cộng nói trên.

Cũng có thể sử dụng các chất hoạt động bề mặt có chứa nhóm không bão hòa olefin có thể tham gia phản ứng trùng hợp gốc tự do. Các chất hoạt động bề mặt thích hợp trùng hợp bao gồm hemi-este của anhydrit maleic có công thức $M^+ - OOC-CH=CHCOOR$ trong đó R là C₆-C₂₂ alkyl và M⁺ là Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, hoặc amin bậc bốn hoặc proton. Polyoxyetylen alkylphenyl ete có liên kết không bão hòa etylen được bán dưới tên thương mại NOIGEN® RN (Công ty TNHH Dai-Ichi Kogyo Seiyaku của Nhật Bản) như NOIGEN™ RN-10, NOIGEN™ RN-20, NOIGEN™ RN-30, NOIGEN™ RN-40 và NOIGEN™ RN-5065 hoặc sulfat của chúng được bán dưới tên thương mại HITENOL® BC (của Công ty TNHH Dai-Ichi Kogyo Seiyaku của Nhật Bản) như HITENOL® BC-10, HITENOL® BC-1025, HITENOL® BC-20, HITENOL® BC-2020, HITENOL® BC-30. MAXEMUL® 6106 (có sẵn từ Croda Industrial Specialties), có cả este photphonat và etoxy ưa nước, chuỗi C₁₈ alkyl với nhóm phản ứng acrylat. Các chất hoạt động bề mặt phản ứng đại diện khác có chức năng este photphat thích hợp cho các phản ứng như vậy bao gồm, nhưng không giới hạn ở MAXEMUL® 6112, MAXEMUL® 5011, MAXEMUL® 5010 (tất cả đều có sẵn từ Croda Industrial Specialties). Các chất hoạt động bề mặt phản ứng thay thế thích hợp để sử dụng với các phương án khác nhau của sáng chế bao gồm natri alyloxy hydroxypropyl sulphonat (có sẵn từ Solvay như SIPOMER® COPS-1), dòng ADEKA REASOAP® SR/ER như ADEKA REASOAP® ER-10, ER-20, ER-30 và ER-40, ADEKA REASOAP® SR-10, SR-20, SR-30 (tất cả đều có sẵn từ Adeka Corporation., Ltd.) và các dẫn xuất alylsulphosuxinat (chẳng hạn như TREM® LF-40, có sẵn từ BASF).

Lượng chất rắn hoạt động bề mặt được sử dụng trong quá trình tổng hợp oligome OL1 tốt hơn là từ 0,1 đến 15% khối lượng, tốt hơn là từ 0,1 đến 8% khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 5% khối lượng, đặc biệt là từ 0,1 đến 3% khối lượng tính trên khối lượng của OL1.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, chất hoạt động bề mặt được sử dụng trong quá trình tổng hợp vinyl oligome OL1 là chất hoạt động bề mặt đồng trùng hợp, tốt hơn là lượng chất rắn hoạt động bề mặt là 0,1 đến 15% khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 8% khối

lượng, vẫn tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 5% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 3% khối lượng tính trên khối lượng của oligome OL1. Tốt hơn nữa là chất rắn hoạt động bề mặt được lấy một phần từ các nguồn có thể tái tạo sinh học.

Oligome vinyl OL2 và polyme vinyl P được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương gốc tự do trong nước với sự có mặt của oligome vinyl được trung hòa (một phần hoặc hoàn toàn) OL1.

Quá trình hòa tan một phần hoặc toàn bộ oligome vinyl OL1 có thể được thực hiện với các bazơ như amoniac hoặc các amin như 2-amino-2-metyl-1-propanol, 2-đimetylamin-ethanol. Các bazơ vô cơ như natri-, kali-, liti hydroxit cũng có thể được sử dụng như là hỗn hợp của các bazơ vô cơ và hữu cơ.

Khối lượng phân tử trung bình số M_n của oligome vinyl OL2 nằm trong khoảng từ 500 g/mol đến 50000 g/mol, tốt hơn là từ 500 g/mol đến 25000 g/mol, tốt hơn nữa là từ 2500 g/mol đến 25000 g/mol và tốt nhất là từ 5000 g/mol đến 20000 g/mol. Khối lượng phân tử trung bình số và khối lượng phân tử trung bình khối (M_n và M_w) của oligome có thể được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm gel sử dụng tetrahydrofuran và 2% axit axetic làm chất rửa giải và sử dụng các chất chuẩn polystyren. Tốt hơn là oligome vinyl OL2 có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (được tính) xác định bằng phương trình Fox, trong khoảng từ -50 đến 80°C, tốt hơn nữa là từ -30 đến 60°C và tốt nhất là từ -20 đến 40°C. Giá trị axit của oligome vinyl OL2 (xác định theo tiêu chuẩn ISO 3682) ít nhất là 20mg KOH/g thấp hơn so với oligome vinyl OL1.

Khối lượng phân tử trung bình khối M_w của chất phân tán theo sáng chế (bao gồm oligome vinyl OL1, oligome vinyl OL2 và polyme vinyl P) nằm trong khoảng từ 25000 g/mol đến hơn 1000000 g/mol, tốt hơn là từ 35000 g/mol đến 250000 g/mol, tốt hơn nữa là từ 35000 g/mol đến 75000 g/mol, thậm chí tốt hơn nữa là từ 40000 g/mol đến 65000 g/mol; khối lượng phân tử trung bình khối M_w có thể được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm gel sử dụng tetrahydrofuran và axit axetic 2% làm chất rửa giải và sử dụng các chất chuẩn polystyren.

Tốt hơn là, polyme vinyl P ở dạng phân tán theo sáng chế có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (được tính) xác định bằng phương trình Fox, nằm trong khoảng từ -50 đến 80°C, tốt hơn nữa là từ -30 đến 60°C và tốt nhất là từ -20 đến 40°C. Giá trị axit của polyme vinyl P (xác định theo tiêu chuẩn ISO 3682) ít nhất là 20mg KOH/g thấp hơn so với oligome vinyl OL1.

Để tổng hợp oligome vinyl OL2 và polyme vinyl P, có thể sử dụng các chất hoạt động bề mặt phụ trợ và hệ thống chất khơi mào như mô tả ở trên.

Thứ tự tổng hợp oligome vinyl OL2 và polyme vinyl P không quan trọng miễn là nó được thực hiện với sự có mặt của oligome vinyl được hòa tan (một phần hoặc hoàn toàn) OL1, vì vậy oligome vinyl OL2 có thể được trùng hợp sau khi tổng hợp và hòa tan oligome vinyl OL1, tiếp theo là phản ứng trùng hợp polyme vinyl P, hoặc ngược lại.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình tổng hợp chất phân tán polyme vinyl nền nước PD.

Sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm phủ bao gồm chất phân tán polyme vinyl nền nước PD. Chế phẩm phủ này có thể có độ pH nằm trong khoảng từ 2,0 đến 9,0, tốt hơn là từ 4,5 đến

8,5, tốt nhất là từ 7,5 đến 8,0. Tốt hơn là chế phẩm phủ được mô tả ở trên có thể được bao gồm công thức tạo sơn bằng cách thêm các chất phụ gia sơn thông thường. Chế phẩm này vẫn có thể được gọi là chế phẩm phủ. Chế phẩm phủ có thể bao gồm thêm một hoặc nhiều dung môi hữu cơ, đôi khi còn được gọi là chất hỗ trợ kết dính, hỗ trợ quá trình tạo màng. Khi sử dụng dung môi hữu cơ, dung môi hòa tan trong nước được ưu tiên. Lượng dung môi hữu cơ phải được chọn sao cho cung cấp chế phẩm phủ có hàm lượng chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) thấp, và tốt hơn là bao gồm ít hơn 130 g/lít, tốt hơn nữa là ít hơn 100 g/lít chế phẩm phủ, bao gồm nước, của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, ở dạng sẵn sàng để sử dụng, được tính theo phương pháp ISO 11890-2.

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

Sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm sơn (hoặc công thức sơn) bao gồm chế phẩm phủ và chất màu hoặc chất độn có từ 1 đến 70% khối lượng. Tốt hơn là chất màu được sử dụng là titan đioxit rutil, tốt nhất là có độ hấp thụ dầu dưới 25g dầu/100g chất màu theo tiêu chuẩn ASTM D281 - 12(2016).

Chế phẩm phủ theo sáng chế cũng có thể bao gồm các chất đồng kết dính nền nước như nhựa alkyd phân tán hoặc có thể pha loãng trong nước, các chất phân tán polyuretan, các chất phân tán acrylic hoặc styren acrylic khác, nhũ tương epoxy.

Chế phẩm phủ theo sáng chế có thể bao gồm thêm: từ 0,1% lên đến 20% khối lượng, tốt hơn là lên đến 15, 10 hoặc 5% khối lượng chất liên kết ngang polyisoxyanat; từ 0,1% đến 20% khối lượng, tốt hơn nữa là lên đến 5% khối lượng chất liên kết ngang polyamin hoặc polyhydrazit; từ 0,1% lên đến 10% khối lượng chất liên kết ngang silan; và/hoặc từ 0,1% khối lượng lên đến 10% của oligome (met)acryloyl.

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

Chế phẩm phủ theo sáng chế kết hợp thuận lợi MFFT, Tg, và thời gian mở, và tốt hơn nữa là được điều chế, ít nhất một phần, từ monome tái tạo sinh học, chất hoạt động bề mặt nguồn gốc sinh học và các vật liệu tái tạo khác như chất làm đặc, chất màu và thuốc nhuộm, và các đồng dung môi nguồn gốc sinh học.

Sáng chế cũng đề cập đến vật phẩm hoặc (một phần) chất nền được phủ bằng chế phẩm phủ.

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

Theo một phương án, chế phẩm phủ tốt hơn là công thức có sắc tố.

Sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn qua các ví dụ không bị hạn chế sau đây.

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

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phương pháp thử

Hàm lượng chất rắn của chất phân tán polyme

Hàm lượng chất không bay hơi là khối lượng của phần còn lại của mẫu khi được làm nóng trong lò với các điều kiện phản ứng đã mô tả. Được biểu thị bằng % khối lượng mẫu ban đầu. Phương pháp này theo tiêu chuẩn ASTM 4758-92 và ISO 3251.

Giá trị độ trong của chất phân tán polyme

Độ trong của chất phân tán polyme được xác định bằng cách đo độ trong của chất phân tán bằng máy đo quang phổ LICO 200 (HACH LANGE). Máy đo quang phổ LICO 200 đo độ truyền của quang phổ qua mẫu bằng cách chiếu ánh sáng tiêu chuẩn C trong phạm vi 380-720 nm (định nghĩa trong tiêu chuẩn DIN 5033). Độ truyền qua (T) là tỷ số I/I_0 của cường độ ánh sáng ló ra từ mẫu so với cường độ của ánh sáng tới (I_0). Độ truyền qua được biểu thị dưới dạng giá trị độ trong $dL = T \cdot 100$ trong đó $dL = 100$ là trong suốt và $dL = 0$ là mờ. Máy đo quang phổ sử dụng cuvet mẫu tròn 11 mm.

Xác định khối lượng phân tử

Khối lượng phân tử và sự phân bố khối lượng phân tử được xác định bằng phương pháp sắc ký loại trừ kích thước (sắc ký thẩm gel). Thiết bị loại trừ kích thước được sử dụng là hệ thống Alliance bao gồm máy bơm, bộ lấy mẫu tự động và máy khử khí He (Degasys DG-1210 của Uniflows), được trang bị Cột PLgel 5 μ m MIXED-C 600 x 7,5 mm và cột bảo vệ PLgel 5 μ m (50 x 7,5 mm - Phòng thí nghiệm Polyme). Lò cột (dụng cụ phân tích độ phân tách) được đặt ở 30°C. Tetrahydrofuran (THF - Extra Dry, Biosolve 206347) + 2% axit axetic (Baker 6052) được sử dụng làm chất rửa giải với tốc độ dòng chảy 0,8 ml/phút. Cacbon disulfit (Backer) được sử dụng làm chất đánh dấu. Chỉ số khúc xạ A Waters 410 được sử dụng làm máy dò. Thể tích tiêm là 100 μ l ở nồng độ 1,5 mg/ml. Chất chuẩn polystyren (Phòng thí

nghiệm Polyme, EASICAL® PS-1, 2010-0501 (khối lượng phân tử từ 580 g/mol đến 8500000 g/mol) và EASICAL® PS-2, 2010-0601 (khối lượng phân tử từ 580 g/mol đến 400000 g/mol) được sử dụng để hiệu chuẩn bằng cách sử dụng đa thức bậc ba. Phần mềm được sử dụng để phân tích dữ liệu là Empower (Waters). Độ đa phân tán (viết tắt là disp.) được xác định bằng tỷ lệ M_w/M_n .

Xác định MFFT

MFFT được xác định bằng cách sử dụng Rhopoint MFT-Bar 60 có dải nhiệt độ từ 0°C đến 60°C. Màng được phủ với độ dày màng ướt là 25 micron. MFFT là nhiệt độ thấp nhất mà màng không thấy vết nứt.

Xác định kích thước hạt

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

Xác định độ pH

Độ pH được đo bằng máy đo pH ProLine QIS theo DIN 19268.

Xác định độ nhớt Brookfield

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

Đo thời gian mở

Thời gian mở của sơn có sắc tố được đo như sau: 125 μm sơn ướt được phủ lên biểu đồ thử nghiệm LENETA® khổ A3. Nhiệt độ trong quá trình thử nghiệm là $22 \pm 0,5^\circ\text{C}$ và độ ẩm tương đối khoảng 50%. Màng sơn được chải qua ba nét (trên cùng một phần) ở bên trái của biểu đồ. Lần chải thứ hai được thực hiện sau 5 phút. Lần thứ ba sau 10 phút và sau đó thực hiện sau mỗi 2 phút. Lần cuối cùng khi màng sơn chảy lại được ghi là thời gian mở (hay nói cách khác thời gian mở là thời điểm mà các vết bàn chải không còn phẳng nữa). Thời gian mở được báo cáo trong vài phút.

Thuộc tính của monome được sử dụng trong các ví dụ

Monome	Tg (K)	% nguồn gốc sinh học
Metyl metacrylat	378	0
Axit metacrylic	501	0
n-Butyl metacrylat	293	0
n-Butyl acrylat	219	0
Styren	373	0
Isobutyl acrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	249	57
Glyxerol formal metacrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	353 – 368 (hai đồng phân)*	38
Isopropyliden glyxerol metacrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	318	30
Đimetyl itaconat (toàn bộ được dẫn xuất từ sinh học)	366**	100
Đibutyl itaconat (toàn bộ được dẫn xuất từ sinh học)	285***	100
Isobornyl metacrylat	423*	71

* Thông tin từ Evonik.

**<http://polymerdatabase.com/polymers/polydimetylitaconate.html>

***<http://polymerdatabase.com/polymers/polydin-butylitaconate.html>

Các nguyên liệu thô được sử dụng trong các ví dụ về công thức lớp phủ

BYK® 024	Chất chống tạo bọt từ BYK Chemie
KRONOS® 2190	Titanium đioxit (rutil) từ Kronos
DOWANOL™ DPM	Chất đồng dung môi từ Dow Chemical
DISPERBYK® 190	Chất phân tán từ BYK Chemie
RHEOVIS® PE1320	Chất làm đặc liên kết từ BASF
BORCHI® Gel L 75N/water 1:1	Chất làm đặc polyuretan từ Borchers

Ví dụ 1: Tổng hợp oligome vinyl OL1.

Trong lò phản ứng vách kép có máy khuấy cơ học, nguồn cấp liệu nitơ, bộ làm mát và đầu vào cho đường nạp liệu monome và chất khơi mào, 1310,74 gam nước khử khoáng và 15,03 gam ADEKA REASOAP SR-1025 được định lượng và đun nóng đến 70°C dưới điều kiện che phủ nitơ. Tiền nhũ tương monome được tạo bằng cách hòa tan 41,97 gam ADEKA REASOAP® SR-1025 và 98,97 gam điaxeton acrylamit trong 340,7 gam nước khử khoáng.

Hỗn hợp này được thêm vào dưới sự khuấy trộn:

Thành phần	Khối lượng (g)
Metyl metacrylat	549,44
Axit metacrylic	74,04
n-Butyl metacrylat	124,99
n-Octyl mercaptan	9,37
2-Mercapto etanol	4,8

Khi nhiệt độ của lò phản ứng đã đạt đến 70°C, 5% tiền nhũ tương được thêm vào trong khoảng thời gian 5 phút. Nhiệt độ được tăng lên đến 80°C. Khi nhiệt độ của lò phản ứng đạt đến 80°C, một dung dịch chứa 0,74 gam amoni persulphat trong 32,99 gam nước khử khoáng được thêm vào lò phản ứng. Xảy ra phản ứng tỏa nhiệt. Khi quá trình tỏa nhiệt giảm xuống, quá trình gia nhiệt được tiếp tục cho đến khi nhiệt độ đạt đến 85°C. Phần còn lại của tiền nhũ tương được đưa vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 60 phút. Đồng thời, một dung dịch chứa 1,92 gam amoni persulfat trong 121,51 gam nước khử khoáng được định lượng trong khoảng thời gian 70 phút. Bình chứa tiền nhũ tương và đường cấp liệu được rửa sạch bằng 75,14 gam nước khử khoáng và bình chứa dung dịch persulfat và đường cấp liệu bằng 16,49 gam nước khử khoáng. Nhiệt độ của lò phản ứng được giữ ở 85°C trong 30 phút. Một dung dịch chứa 52,78 gam amoni (25% nền nước) trong 111,61 gam nước khử khoáng được đưa vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 30 phút. Bình chứa được tráng bằng 16,49 gam nước khử khoáng được thêm vào lò phản ứng. Lô được làm nguội đến nhiệt độ phòng và được bảo quản trong các bình chứa thích hợp và được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Các đặc tính của dung dịch oligome OL1 được đưa ra dưới đây:

Đặc tính	Giá trị	Đơn vị
Hàm lượng chất rắn	28,8	%
Độ pH	8,1	
Kích thước hạt	46,4	nm
Độ trong	82,1	%

Khối lượng phân tử của OL1 được đo như mô tả ở trên. Khối lượng phân tử trung bình số M_n là 7000 g/mol và khối lượng phân tử trung bình khối M_w là 16500 g/mol.

Ví dụ 2-4 và ví dụ so sánh 5: Chất phân tán polyme ổn định oligome.

Sử dụng oligome OL1 từ Ví dụ 1, một số chất phân tán polyme ổn định oligome được tạo.

Thành phần và khối lượng (tính bằng g) được đưa ra trong bảng dưới đây. Trong lò phản ứng vách kép với máy khuấy cơ học, nguồn cấp liệu nitơ, bộ làm mát và đầu vào cho

đường nạp liệu monome và chất khơi mào, lượng nạp trước của oligome OL1 từ Ví dụ 1 (phần “A”) được làm nóng đến nhiệt độ 45°C. Tiếp theo, một hỗn hợp các monome được tạo với các thành phần như được nêu trong phần “B”. Hỗn hợp monome này được chia theo tỷ lệ 50:50 trong hai bình chứa (bình chứa 1 và bình chứa 2). Hỗn hợp mercaptan với các thành phần như được chỉ ra trong phần “C” chỉ được thêm vào bình chứa 2. Khi các thành phần chứa trong lò phản ứng đạt đến nhiệt độ 45°C, các thành phần chứa trong bình chứa 1 được đưa vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 5 phút. Khối lượng phản ứng được đồng nhất trong 40 phút và các thành phần chứa trong phần “E” được thêm vào. 50% dung dịch của các thành phần chứa trong phần “F” được thêm vào, tiếp theo là 15% dung dịch được tạo thành từ các thành phần chứa trong phần “G”. Một phản ứng tỏa nhiệt làm tăng nhiệt độ của lò phản ứng lên 55 - 57°C. Lô được giữ ở nhiệt độ này trong 30 phút. Sau đó, lô được làm nguội xuống nhiệt độ dưới 50°C và các thành phần chứa trong bình chứa 2 được thêm vào lò phản ứng trong 5 phút. Bình chứa 2 được rửa bằng nước khử khoáng (phần “D”). Các thành phần chứa trong lò phản ứng được đồng nhất trong 40 phút ở 50°C, sau đó hỗn hợp chất khơi mào từ phần “I” được thêm vào lò phản ứng, tiếp theo là phần còn lại của dung dịch từ phần “F”. Sau khi thêm 15% dung dịch từ phần “G”, một phản ứng tỏa nhiệt làm tăng nhiệt độ của lô lên 60°C. Khi lô đạt đến 60°C, phần còn lại của dung dịch từ phần “G” được định lượng vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 30 phút. Bình chứa rỗng để chứa nguyên liệu thô của phần “G” được tráng bằng nước khử khoáng (phần “H”). Nhiệt độ của lô được duy trì ở 60°C. Axit adipic dihydroxit từ phần “J” được thêm vào, sau đó tráng phễu bổ sung bằng nước khử khoáng (phần “K”). Các thành phần chứa trong lò phản ứng được trộn lẫn trong 30 phút nữa để đảm bảo rằng tất cả axit adipic dihydroxit được hòa tan. Lô này sau đó được làm mát đến nhiệt độ phòng. Khi nhiệt độ giảm xuống dưới 40°C, dung dịch từ phần “L” được thêm vào và bình rỗng chứa dung dịch của phần “L” được tráng bằng nước khử khoáng từ phần “M”. Các thành phần chứa trong lò phản ứng được lọc qua bộ lọc 60 lưới và được lưu trữ trong các bình chứa phù hợp.

	Thành phần	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ so sánh 5
A	Oligome từ Ví dụ 1	732,6	731,99	729,05	747,37
B	Điviny benzen	3,14	3,13	3,12	3,2
	Metyl metacrylat	59,25	59,21	58,97	60,45
	Styren	6,58	6,57	6,55	6,71
	n-Butyl acrylat	141,24	141,13	140,56	144,09
C	n-Octyl mercaptan	1,15	1,74	4,6	0
	2-Mercapto etanol	0,59	0,89	2,36	0
D	Nước khử khoáng	24,26	24,24	24,14	24,75
E	Nước khử khoáng	4,03	4,02	4,01	4,11

	tert. Butyl hydroperoxit (70% nền nước)	0,08	0,08	0,08	0,08
F	Nước khử khoáng	14,32	14,31	14,25	14,61
	Sắt sulphat heptahydrat	0,01	0,01	0,01	0,01
	Axit etylendiamintetraaxetic, muối đinatri	0,01	0,01	0,01	0,01
G	Nước khử khoáng	45,92	45,88	45,7	46,84
	Axit D-Isoascorbic	0,32	0,32	0,32	0,32
	Amoniac (25% nền nước)	0,49	0,49	0,49	0,5
H	Nước khử khoáng	2,24	2,24	2,23	2,28
I	Nước khử khoáng	4,03	4,02	4,01	4,11
	tert. Butyl hydroperoxit (70 % nền nước)	0,39	0,39	0,39	0,4
J	Axit đihydrazit adipic	10,74	10,73	10,69	10,96
K	Nước khử khoáng	15,66	15,65	15,59	15,98
L	ACTICIDE® MV*	1,02	1,02	1,01	1,04
	ACTICIDE® M20*	0,54	0,53	0,53	0,55
	Nước khử khoáng	9,17	9,17	9,13	9,36
M	Nước khử khoáng	2,24	2,24	2,23	2,28

* Chất diệt khuẩn có sẵn từ Thor Group Limited

Các đặc tính của chất phân tán polyme từ Ví dụ 2 đến Ví dụ so sánh 5 được đưa ra dưới đây:

Đặc tính	Giá trị				Đơn vị
	VD 2	VD 3	VD 4	VD so sánh 5	
Hàm lượng chất rắn	40,1	40,2	40,5	40	%
Độ pH	7,97	7,93	7,92	7,99	
Kích thước hạt	56	55,5	56,7	56,4	nm
Độ nhớt Brookfield	34,4	34,3	41,3	32,4	cPa.s
Nhiệt độ tạo màng tối thiểu	5	6	5	11	°C
Độ trong	74,5	76,9	70,2	66,5	%

Từ bảng trên, có thể thấy rõ rằng lượng đồng nhất của monome không bão hòa etylen trong chế phẩm polyme, chất phân tán polyme theo sáng chế có nhiệt độ tạo màng tối thiểu thấp hơn từ 5 đến 6°C so với nhiệt độ tạo màng tối thiểu của ví dụ so sánh.

Ví dụ 6-8 và ví dụ so sánh 9: Chế phẩm phủ có sắc tố dựa trên ví dụ 2-4 và ví dụ so sánh 5.

Bộ phận nghiền được tạo theo công thức sau đây.

Thành phần	Khối lượng (g)
Nước	42,2
Propylen glycol	10,0
DISPERBYK® 190	11,4
BYK® 024	4,1
KRONOS® 2190	189,0

Các thành phần được nghiền trên cánh quạt tốc độ cao cho đến khi thu được độ mịn < 10µm. Nhiệt độ tối đa không vượt quá 40°C. Chế phẩm phủ có sắc tố dựa trên Ví dụ 2-4 và ví dụ so sánh 5 được thực hiện theo bảng dưới đây.

Ví dụ	VD 6	VD 7	VD 8	VD so sánh 9
Chất kết dính từ VD 2	89,5	-	-	-
Chất kết dính từ VD 3	-	89,5	-	-
Chất kết dính từ VD 4	-	-	89,5	-
Chất kết dính từ VD so sánh 5	-	-	-	89,5
Bộ phận nghiền	38,5	38,5	38,5	38,5
DOWANOL™ DPM	4	4	4	4
Nước	11,8	11,8	11,8	11,8
BYK® 024	1,5	1,5	1,5	1,5
RHEOVIS® PE1320	3,0	2,7	2,8	3,0
BORCHI® Gel L 75N/Nước 1:1	0,5	0	1,1	0,8

Từ bảng dưới đây có thể thấy, các loại sơn có tính lưu biến Newton.

Ví dụ	VD 6	VD 7	VD 8	VD so sánh 9
Độ nhớt Brookfield (mPa.s)	6 rpm	2000	1800	2090
	60 rpm	1900	1700	2000
Độ nhớt cắt cao (P)	2,6	2,5	2,2	2,7
Thời gian mở (phút)	18	16-18	16-18	12
Độ dày lớp thứ nhất (micro)	40	35	35	35

Ví dụ 10-16: Thay thế một phần các monome được dẫn xuất từ hóa thạch bằng một phần isobutyl acrylat được dẫn xuất từ sinh học.

Isobutyl acrylat được dẫn xuất từ sinh học được lấy từ BCH Brühl-Chemikalien Handel GmbH (DE). Sử dụng oligome OL1, dựa trên công thức được sử dụng trong Ví dụ 1, 3 chất

phân tán polyme được tạo ra với các chế phẩm monome được đưa ra trong bảng dưới đây cho oligome vinyl OL2 và polyme vinyl P. Oligome OL1 được sử dụng cho ba ví dụ này giống nhau. Quy trình tổng hợp giống như ví dụ 2-4. Ví dụ 10 là so sánh, Ví dụ 11-13 theo sáng chế.

Polyme	Thành phần	VD 10 C	VD 11	VD 12
OL1	Oligome từ Ví dụ 1	1359	900	900
Oligome vinyl OL2	Đivinyl benzen	-	1,93	1,93
	Metyl metacrylat	-	36,40	36,40
	Styren	-	4,04	4,04
	isobutyl acrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	-	86,76	86,76
	n-Octyl mercaptan	-	1,41	2,13
	2-Mercapto etanol	-	0,72	1,09
Polyme vinyl P	Đivinylbenzen	5,82	1,93	1,93
	Metyl metacrylat	109,91	36,40	36,40
	Styren	12,20	4,04	4,04
	isobutyl acrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	261,98	86,76	86,76

Đối với tất cả các ví dụ, lượng cacbon được dẫn xuất từ sinh học là khoảng 17,4%.

Các đặc tính của các chất phân tán polyme 10 đến 12 được đưa ra trong bảng dưới đây.

Ví dụ	Hàm lượng chất rắn (%)	Độ pH	Kích thước hạt (nm)	Độ nhớt (mPa.s)	MFFT (°C)
VD 10 C	40,4	7,8	56	388	35
VD 11	39,8	7,9	66	298	23
VD 12	39,7	7,9	68	235	21

Một lần nữa, có thể thấy rằng, so với Ví dụ so sánh 10, cả Ví dụ 11 và 12 theo sáng chế đều cho thấy MFFT giảm hơn 10°C.

Các chất phân tán được đặc trưng thêm ở khối lượng phân tử của chúng:

Ví dụ	Mn	Mw	Mw/Mn
VD 10 C	7.524	494.756	65,75
VD 11	8.725	337.541	38,69
VD 12	7.360	285.093	38,73

Chất phân tán polyme vinyl từ ví dụ 10 C và ví dụ 11 đã được đưa vào công thức sơn vecni trong suốt:

Thành phần	Khối lượng	
	Ví dụ 13 C	Ví dụ 14
Chất phân tán polyme từ Ví dụ 10 C	100	-
Chất phân tán polyme từ Ví dụ 11	-	100
Nước	20	20
Butyl diglycol	6	6
BYK® 024	1	1
BORCHI® Gel L 75N/nước (1:1)	3,8	3,8

Kết quả được đưa ra dưới đây:

Kết quả	Ví dụ 13 C	Ví dụ 14
Xuất hiện	4-5	4-5
Độ bóng 20°/60°	66 / 83	72 / 86
Khả năng chặn hóa chất	8	8
Độ cứng König	136''	109''
Khả năng chống hóa chất		
Nước	5	5
Rượu 50%	2	2
Chất tẩy rửa Ajax	5	5
Coffee	5	5

Sự xếp bậc: 0: kém, 5: xuất sắc

Khả năng chặn: 0: kém, 10: tốt

Ví dụ 10 C và 11 cũng tạo chế phẩm sơn có sắc tố trắng. Chất phân tán sắc tố được sử dụng bao gồm:

Thành phần	Khối lượng (g)
Nước	42,2
Propylen glycol	10
DISPERBYK® 190	11,4
BYK® 024	4,1
KRONOS® 2190	189

Hỗn hợp được nghiền trên cánh quạt tốc độ cao cho đến khi thu được độ mịn <20 µm. Nhiệt độ tối đa không vượt quá 40°C.

Tổng thành phần bao gồm:

Thành phần	Khối lượng (g)	
	Ví dụ 15 C	Ví dụ 16
Chất phân tán polyme từ VD 10C	89,5	-
Chất phân tán polyme từ VD 11	-	89,5
Bộ phận nghiền	38,5	38,5
DOWANOL™ DPM	4	4
Nước	11,8	11,8
BYK® 024	1,5	1,5
RHEOVIS® PE1320	3,2	3,4
BORCHI® Gel L 75N/nước (1:1)	1,2	1,0

Kết quả đánh giá sơn được đưa ra dưới đây:

Đặc tính		Ví dụ 15 C	Ví dụ 16
Độ nhớt Brookfield (mPa.s)	6 rpm	4000	2800
	60 rpm	3630	2750
Độ nhớt cắt cao (P)		2,4	2,6
Thời gian mở lớp thứ nhất (32% RH, 21°C, phút)		16	18
Thời gian mở lớp thứ hai (phút)		10-12	12

Một lần nữa, có thể thấy rằng cả hai loại sơn đều có tính lưu biến Newton nhưng độ nhớt của sơn dựa trên Ví dụ 11 kém nhớt hơn so với sơn được tạo ra bằng chất phân tán polyme của Ví dụ so sánh 10 C. Thời gian mở của cả hai loại sơn là tương đương nhau.

Ví dụ 17: Thay thế một phần monome nguồn gốc hóa thạch bằng một phần glyxerol formal metacrylat và isopropyliden glyxerol metacrylat.

Ở bước đầu tiên, oligome OL1 được tổng hợp như sau: Trong lò phản ứng vách kép có máy khuấy cơ học, nguồn cấp liệu nitơ, bộ làm mát và đầu vào cho các đường nạp liệu monome và chất khơi mào, 593,7 gam nước khử khoáng và 6,81 gam ADEKA REASOAP® SR- 1025 được định lượng và làm nóng đến 70°C dưới điều kiện che phủ nitơ. Tiền nhũ tương monome được tạo ra bằng cách hòa tan 19,01 gam ADEKA REASOAP® SR-1025 và 44,83 gam điaxeton acrylamit trong 154,32 gam nước khử khoáng. Hỗn hợp này được thêm vào dưới sự khuấy trộn:

Thành phần	Khối lượng (g)
Glyxerol formal metacrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	62,22
Metyl metacrylat	186,65
Axit methacrylic	33,54
Isopropyliden glyxerol metacrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	14,15
n-Butyl metacrylat	42,46
n-Octyl mercaptan	4,24
2-Mercapto etanol	2,17

Khi nhiệt độ của lò phản ứng đã đạt đến 70°C, 5% tiền nhũ tương được thêm vào trong khoảng thời gian 5 phút. Nhiệt độ được tăng lên đến 80°C. Khi nhiệt độ của lò phản ứng đã đạt đến 80°C, một dung dịch chứa 0,33 gam amoni persulphat trong 14,94 gam nước khử khoáng được thêm vào lò phản ứng. Xảy ra phản ứng tỏa nhiệt. Khi quá trình tỏa nhiệt giảm xuống, quá trình gia nhiệt được tiếp tục cho đến khi đạt đến nhiệt độ 85°C. Phần còn lại của tiền nhũ tương được đưa vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 60 phút. Đồng thời, một dung dịch chứa 0,87 gam amoni persulfat trong 55,04 gam nước khử khoáng được định lượng trong khoảng thời gian 70 phút. Bình chứa tiền nhũ tương và đường dẫn được tráng bằng 34,03 gam nước khử khoáng và bình chứa dung dịch persulfat và đường nạp liệu bằng 7,47 gam nước khử khoáng. Nhiệt độ của lò phản ứng được giữ ở 85°C trong 30 phút. Một dung dịch gồm 23,91 gam amoniac (25% nền nước) trong 50,55 gam nước khử khoáng được đưa vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 30 phút. Bình chứa được rửa sạch bằng 7,47 gam nước khử khoáng được thêm vào lò phản ứng. Lô được làm nguội đến nhiệt độ phòng và được bảo quản trong các bình chứa thích hợp và được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo. Oligome có khối lượng phân tử trung bình là 5.761 g/mol.

Sử dụng oligome OL1 này, polyme vinyl P và oligome OL2 được trùng hợp bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 2 và các monome được đưa ra trong bảng dưới đây.

	Monome	Khối lượng (g)
Polyme vinyl P	Đivinylbenzen	2,91
	Glyxerol formal metacrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	15,27
	Metyl metacrylat	41,22
	Styren	4,58
	n-Butyl acrylat	130,99
Oligome vinyl OL2	n-Octyl mercaptan	2,11
	2-Mercaptoetanol	1,08
	Đivinylbenzen	2,91
	Glyxerol formal metacrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	15,27
	Metyl metacrylat	41,22
	Styren	4,58
	n-Butyl acrylat	130,99

Các đặc tính của chất phân tán polyme này như sau: hàm lượng chất rắn 40,2 %, độ pH 7,7, kích thước hạt 82 nm, độ nhớt Brookfield 490 mPa.s, MFFT 0°C và độ trong 57%. Thời gian mở được thử nghiệm trong chế phẩm sơn có sắc tố theo Ví dụ 6 là 19 phút cho lớp đầu tiên (ca. màng ướt 45 micron) và 10 phút cho lớp thứ hai. Độ cứng Persoz là 80 giây. Lượng cacbon được dẫn xuất từ sinh học là khoảng 8,0%.

Ví dụ 18: Thay thế một phần monome được dẫn xuất từ hóa thạch bằng toàn bộ alkyl itaconat được dẫn xuất từ sinh học.

Đimetyl itaconat và đibutyl itaconat được sử dụng dựa trên axit itaconic được sản xuất bằng phương pháp lên men và metanol được dẫn xuất từ sinh học và n-butanol.

Trong bước đầu tiên, oligome được tổng hợp bằng cách sử dụng quy trình trong Ví dụ 13. Lượng ADEKA REASOAP® RS1025 trong chất nạp trước của lò phản ứng là 6,81 g và trong chất tiền nhũ tương cho OL1 là 19,01 g. Thành phần monome được sử dụng được đưa ra trong bảng dưới đây.

	Khối lượng (g)
Thành phần	VD 18
Điaxonit acrylamit	44,83
Metyl metacrylat	186,65
Đimetyl itaconat (nguồn gốc sinh học)	62,22
Axit methacrylic	33,54
n-Butyl metacrylat	42,46

Đibutyl itaconat (nguồn gốc sinh học)	14,15
n-Octyl mercaptan	4,24
2-Mercapto etanol	2,17

Khối lượng phân tử trung bình số và khối của oligome OL1 là:

Oligome OL1	Mn	Mw	disp. (Mw/Mn)
Ví dụ 18	2.543	14.056	5,53

Sử dụng oligome này, một polyme vinyl P và một oligome OL2 được trùng hợp bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 2 và các monome được đưa ra trong bảng dưới đây.

	Monome	Khối lượng (g)
		VD 18
Polyme vinyl P	Đivinylbenzen	2,91
	Styren	6,10
	Metyl metacrylat	41,22
	Đimetyl itaconat (nguồn gốc sinh học)	13,74
	n-Butyl acrylat	130,99
Oligome vinyl OL2	Đivinylbenzen	2,91
	Styren	6,10
	Metyl metacrylat	41,22
	Đimetyl itaconat (nguồn gốc sinh học)	13,74
	n-Butyl acrylat	130,99
	n-Octyl mercaptan	2,11
	2-Mercapto etanol	1,08

Các đặc tính trong Ví dụ 18 được đưa ra dưới đây:

Đặc tính	VD 18
Hàm lượng chất rắn (%)	39,5
Độ pH	7,4
Kích thước hạt (nm)	82
Độ nhớt (mPa.s)	45
MFFT (°C)	7
Cacbon nguồn gốc sinh học (%)	12

Khối lượng phân tử sau các giai đoạn khác nhau trong quá trình tổng hợp được đưa ra trong bảng sau.

Giai đoạn	Sau khi trùng hợp OL1 + P		Sau khi trùng hợp OL1 + P + OL2*	
	Mn	Mw	Mn	Mw
VD 18	4.558	420.728	4.947	429.371

* trước khi bổ sung adipic dihydrazit

Sơn vecni trong suốt được tạo ra bằng chất phân tán polyme của Ví dụ 2, 5C và 18 bằng cách sử dụng công thức đã cho ở trên. Bảng dưới đây đưa ra một số đặc tính của sơn vecni này:

Chất phân tán polyme từ	VD 5 C	VD 2	VD 18
Xuất hiện trên LENETA®	4-5	4-5	4-5
Khả năng chặn sớm	7	7	7
Khả năng chống nước sớm			
1 giờ	4-5/5	5/5	5/5
2 giờ	4-5/5	5/5	5/5
3 giờ	4-5/5	4-5/5	4-5/5
4 giờ	4/5	4/5	4/5
Độ bóng 20°- 60°	68-84	70-85	68-85
Độ cứng König (s)	110"	94"	81"

Sự xếp bậc: 0: kém, 5: xuất sắc

Khả năng chặn: 0: kém, 10: tốt

Ví dụ 19: Thay thế một phần monome được dẫn xuất từ hóa thạch bằng một phần isobornyl metacrylat được dẫn xuất từ sinh học và một phần isobutyl acrylat được dẫn xuất từ sinh học.

Trong bước đầu tiên, oligome được tổng hợp bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 13. Lượng ADEKA REASOAP® SR-1025 nạp trước trong lò phản ứng là 6,81g và trong chất tiền nhũ tương cho OL1 là 19,01g. Thành phần monome được sử dụng được đưa ra trong bảng dưới đây.

	Khối lượng (g)
Thành phần	VD 19
Điaceton acrylamit	44,83
Metyl metacrylat	132,75
Isobornyl metacrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	134,35
Axit metacrylic	33,54
Isobutyl acrylat	38,38
n-Octyl mercaptan	4,24

2-Mercapto etanol	217
-------------------	-----

Khối lượng phân tử trung bình số và khối của oligome OL1 là:

Oligome OL1	Mn	Mw	disp. (Mw/Mn)
Ví dụ 19	5.601	12.777	2,28

Sử dụng oligome này, polyme vinyl P và oligome OL2 được trùng hợp bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 2 và các monome được đưa ra trong bảng dưới đây.

	Monome	Khối lượng (g)
		VD 19
Polyme vinyl P	Đivinylbenzen	2,91
	Styren	6,10
	Metyl metacrylat	0,74
	Isobornyl metacrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	29,24
	Isobutyl acrylat	155,96
Oligomer vinyl OL2	Đivinylbenzen	2,91
	Styren	6,10
	Metyl metacrylat	0,74
	Isobornyl metacrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	29,24
	Isobutyl acrylat	155,96
	n-Octyl mercaptan	2,13
	2-Mercapto etanol	1,09

Các đặc tính trong Ví dụ 19 được đưa ra dưới đây:

Đặc tính	VD 19
Hàm lượng chất rắn (%)	40,0
Độ pH	8,2
Kích thước hạt (nm)	211
Độ nhớt (mPa.s)	1404,0
MFFT (°C)	20
Cacbon nguồn gốc sinh học (%)	42,0

Khối lượng phân tử sau các giai đoạn khác nhau trong quá trình tổng hợp được đưa ra trong bảng sau.

	Sau khi trùng hợp OL1 + P	Sau khi trùng hợp OL1 + P + OL2*
--	---------------------------	----------------------------------

Giai đoạn	Mn	Mw	Mn	Mw
VD 19	6.706	119.146	7.672	208.114

* trước khi bổ sung adipic dihydrazit

Các sơn vecni trong suốt được tạo ra bằng các chất phân tán polyme của Ví dụ 5C và 19 bằng cách sử dụng công thức đã cho ở trên. Bảng dưới đây đưa ra một số thuộc tính của các sơn vecni này:

Chất phân tán polyme từ	VD 5 C	VD 19
Xuất hiện trong LENETA®	4-5	4
Khả năng chặn sớm	8	8
Khả năng chống nước sớm		
1 giờ	5	5
2 giờ	4-5	5
3 giờ	4-5	5
4 giờ	4	5
Độ bóng 20°- 60°	68-84	60-79
Độ cứng König (s)	105	108

Sự xếp bậc: 0: kém, 5: xuất sắc

Khả năng chặn: 0: kém, 10: tốt

Ví dụ 20: Oligome OL1 với metylmetacrylat, dimetylitacrat, isobutylacrylat, isobornylmetacrylat, axit metacrylic và diacetone acrylamit.

Trong lò phản ứng vách kép có máy khuấy cơ học, nguồn cấp liệu nitơ, bộ làm mát và đầu vào cho đường nạp liệu monome và chất khơi mào, 3058,39 gam nước khử khoáng và 35,07 gam ADEKA REASOAP® SR-1025 được định lượng và đun nóng đến 70°C dưới điều kiện che phủ nitơ. Tiền nhũ tương monome được tạo ra bằng cách hòa tan 97,93 gam ADEKA REASOAP® SR-1025 và 230,92 gam diacetone acrylamit trong 794,96 gam nước khử khoáng. Hỗn hợp này được thêm vào dưới sự khuấy trộn:

Thành phần	Khối lượng (g)
Metyl metacrylat	338,99
Đimetyl itacrat	338,99
Isobornyl metacrylat	728,6
Axit metacrylic	172,76
Isobutyl acrylat	167,1
n-octyl mercaptan	21,85

2-mercapto ethanol	11,2
--------------------	------

Khi nhiệt độ của lò phản ứng đã đạt đến 70°C, 5% tiền nhũ tương được thêm vào trong khoảng thời gian 5 phút. Nhiệt độ được tiếp tục tăng lên đến 80°C. Khi nhiệt độ của lò phản ứng đã đạt đến 80°C, dung dịch chứa 1,72 gam amoni persulphat trong 76,97 gam nước khử khoáng được thêm vào lò phản ứng. Xảy ra phản ứng tỏa nhiệt. Khi quá trình tỏa nhiệt giảm xuống, quá trình gia nhiệt được tiếp tục cho đến khi nhiệt độ 85°C. Phần còn lại của tiền nhũ tương được đưa vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 60 phút. Đồng thời, một dung dịch chứa 4,49 gam amoni persulphat trong 283,52 gam nước khử khoáng được đưa vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 70 phút. Bình chứa tiền nhũ tương và đường nạp liệu được rửa sạch bằng 260,43 gam nước khử khoáng và bình chứa dung dịch persulfat và đường nạp liệu bằng 16,49 gam nước khử khoáng. Nhiệt độ của lò phản ứng được giữ ở 85°C trong 30 phút. Một dung dịch chứa 52,78 gam amoniac (25% nền nước) trong 111,61 gam nước khử khoáng được đưa vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 30 phút. Bình chứa được rửa sạch bằng 38,49 gam nước khử khoáng được thêm vào lò phản ứng. Lô được làm nguội đến nhiệt độ phòng và được bảo quản trong các bình chứa thích hợp và được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Các đặc tính của dung dịch oligome OL1 này là:

Đặc tính	VD 20
Hàm lượng chất rắn (%)	30,4
Độ pH	8,1
Kích thước hạt (nm)	198
Mn	4.842
Mw	13.131

Ví dụ 21 và 22: Polyme không có divinyl benzen và diacetone acrylamit bổ sung.

865,37 gam oligome từ ví dụ 20 được định lượng vào một lò phản ứng vách kép với máy khuấy cơ học, nguồn cấp liệu nitơ, bộ làm mát và đầu vào cho các đường nạp liệu monome và chất khơi mào. Nhiệt độ của lò phản ứng được làm nóng đến 45°C dưới điều kiện che phủ nitơ. Một hỗn hợp monome được tạo thành bằng cách trộn lẫn các monome từ bảng dưới đây:

Monome	VD 21	VD 22
Diaxeton acrylamit	-	4,37
Đivinyl benzen	-	-
Metyl metacrylat	0,48	0,48
Đimetyl itaconat	0,48	0,48
Isobornyl metacrylat (một phần được dẫn xuất từ sinh học)	37,81	37,81
Styren	7,89	7,89
isobutyl acrylat	201,66	201,66

50% hỗn hợp monome này được thêm vào bình phản ứng trong khoảng thời gian 5 phút. Hỗn hợp được khuấy trong 40 phút. Một hỗn hợp chất khơi mào bao gồm 0,09 g tert. Butyl hydroperoxit trong 4,76 g nước khử khoáng được tạo và được thêm vào lò phản ứng. Một hỗn hợp chất xúc tác được tạo bao gồm 0,01 g sắt sunfat heptahydrat, 0,01 g axit etylendiamintetraaxetic, muối di natri và 25,38 g nước khử khoáng. Từ hỗn hợp này, 33% được thêm vào lò phản ứng. Hỗn hợp chất khử được tạo ra bằng cách hòa tan 0,38 g axit D-Isoascorbic, 0,58 g amoniac (25% nền nước) trong 54,24 g nước khử khoáng. 15% dung dịch khử đã được thêm vào lò phản ứng. Phản ứng tỏa nhiệt đã tăng nhiệt độ của lò lên 55°C. Lò này được giữ ở 55°C trong 30 phút. Sau đó, nó được làm lạnh đến 50°C.

Đối với phần còn lại của hỗn hợp monome, 1,36 g n-octyl mercaptan và 0,7 g etanol 2-mercapto được thêm vào và trộn lẫn. Hỗn hợp này được thêm vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 5 phút. Bình chứa monome được tráng bằng 28,65 g nước khử khoáng và nước được thêm vào lò. Lò được giữ ở nhiệt độ trong 40 phút. Một hỗn hợp chất khơi mào thứ hai bao gồm 0,46 g tert. Butyl hydroperoxit trong 4,76 g nước khử khoáng được thêm vào lò phản ứng, tiếp theo là 33% hỗn hợp chất xúc tác và 15% hỗn hợp chất khử. Phản ứng tỏa nhiệt làm tăng nhiệt độ của lò lên 60°C. Phần còn lại của dung dịch khử được định lượng vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 30 phút. Lò này được giữ ở 60°C trong 30 phút. Để cải thiện quá trình chuyển đổi monome, phần còn lại của dung dịch chất xúc tác đã được thêm vào. Dung dịch chất khơi mào thứ ba bao gồm 0,46 g tert. Butyl hydroperoxit trong 4,76 g nước khử khoáng được thêm vào lò phản ứng. Dung dịch khử thứ hai bao gồm 0,26 g axit D-isoascorbic, 0,41 g amoniac (25% nền nước) trong 37,97 g nước khử khoáng được định lượng vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 30 phút. Bình chứa hỗn hợp chất khử được tráng bằng 2,64 g nước khử khoáng. Chất rắn dihydrazit của axit adipic được thêm vào lò phản ứng: 12,69 g của ví dụ 21 và 14,63 g của ví dụ 22. Phễu bổ sung được tráng bằng 18,5 g nước khử khoáng. Quá trình trộn được tiếp tục trong 30 phút nữa để đảm bảo rằng dihydrazit của axit adipic được hòa

tan hoàn toàn. Sau đó, lô này được làm mát đến nhiệt độ phòng. Trong quá trình làm mát, dung dịch 1,2-benzisothiazol-3(2H)-one (10% nền nước) trong 13,48 g nước khử khoáng được định lượng vào lò phản ứng trong khoảng thời gian 15 phút.

Các đặc tính của chất phân tán polyme thu được (bao gồm OL1, OL2 và P) được đưa ra trong bảng dưới đây:

Đặc tính	VD 21	VD 22
Hàm lượng chất rắn (%)	38,4	39,0
Độ pH	8,1	8,0
Kích thước hạt (nm)	148	182
Độ nhớt (mPa.s)	150,1	223,0
MFFT (°C)	7	6
Cacbon nguồn gốc sinh học (%)	49,3	49,3
Mn	6.644	6.394
Mw	39.268	41.446

Các chất phân tán polyme từ ví dụ 21 và 22 đã được đưa vào công thức của cả sơn vecni trong suốt và chế phẩm phủ có sắc tố trắng bằng cách sử dụng công thức đã cho trước đây.

Các kết quả cho sơn vecni trong suốt:

Sơn vecni trong suốt dựa trên	VD 21		VD 22	
Khả năng chặn sớm 150µm	4		7	
Độ cứng	125’’		122’’	
Khả năng chống nước 6 giờ				
	Ngay lập tức	Sau phục hồi	Ngay lập tức	Sau phục hồi
Nước	5	5	5	5
Rượu (48% nền nước)	2	2	1	2
Ajax	4	4	5	5
Cà phê	4-5	4-5	5	5
Khả năng chống nước sớm				
1 h	5	5	5	5
3 h	4	5	2	5

Các kết quả cho chế phẩm phủ có sắc tố trắng:

Chế phẩm phủ có sắc tố dựa trên		VD 21	VD 22
Độ nhớt Brookfield (mPa.s)	6 rpm	8200	6700
	60 rpm	5630	4440
Độ nhớt cắt cao (P)		2,3	1,9
Độ bóng 20-60°		26-68	27-69
Thời gian mở lớp thứ nhất (22.3 °C, 42.5% RH, phút)		12	12
Thời gian mở lớp thứ hai (phút)		10	10

YÊU CẦU BẢO HỘ

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

1) chất phân tán nền nước hoặc dung dịch của oligome vinyl OL1 thu được bằng phản ứng đồng trùng hợp nhũ tương gốc tự do của hỗn hợp monome bao gồm:

a) từ 5 đến 20% khối lượng monome không bão hòa etylen chứa nhóm chức axit M1 hoặc tiền chất của chúng;

b) từ 5 đến 90% khối lượng monome không bão hòa etylen không ion M2 khác với M1;

c) từ 0,5 đến 10% khối lượng monome không bão hòa etylen M3 có nhóm chức để tạo liên kết ngang sau khi tạo màng;

d) từ 0,5 đến 10% khối lượng của ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA; tổng % khối lượng của các monome M1, M2, M3 và chất chuyển chuỗi CTA bằng 100% khối lượng;

2) chất phân tán nền nước của oligome vinyl OL2 thu được bằng phản ứng đồng trùng hợp nhũ tương gốc tự do của:

a) từ 0 đến 5% khối lượng monome không bão hòa etylen chứa nhóm chức axit M1' hoặc tiền chất của chúng;

b) từ 5 đến 99,5% khối lượng monome không bão hòa etylen không ion M2' khác với M1';

c) từ 0 đến 5% khối lượng monome không bão hòa etylen M3' có nhóm chức để tạo liên kết ngang sau khi tạo màng;

d) từ 0 đến 5% khối lượng monome không bão hòa etylen thúc đẩy bám dính M4';

e) từ 0 đến 3% khối lượng của monome không bão hòa polyetylen M5';

f) từ 0,5 đến 10% khối lượng của ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA'; tổng % khối lượng của các monome M1', M2', M3', M4', M5' và chất chuyển chuỗi CTA' bằng 100% khối lượng; và

3) polyme vinyl P ở dạng chất phân tán nền nước bao gồm:

a) từ 0 đến 5% khối lượng của monome không bão hòa etylen chứa nhóm chức axit M1'' hoặc tiền chất của chúng;

b) từ 5 đến 99,5% khối lượng monome không bão hòa etylen không ion M2'' khác với M1'';

c) từ 0 đến 5% khối lượng monome không bão hòa etylen M3'' có nhóm chức để tạo liên kết ngang sau khi tạo màng;

d) từ 0 đến 5% khối lượng các monome không bão hòa etylen thúc đẩy bám dính M4'';

e) từ 0 đến 3% khối lượng của monome không bão hòa polyetylen M5'';

f) từ 0 đến 1% khối lượng của ít nhất một chất chuyển chuỗi CTA'', tốt hơn là 0% khối lượng của CTA'';

tổng % khối lượng của các monome M1'', M2'', M3'', M4'', M5'' và chất chuyển chuỗi CTA'' bằng 100% khối lượng,

trong đó tỷ lệ khối lượng của oligome vinyl OL1 và OL2 so với polyme vinyl P nằm trong khoảng từ 10:45:45 đến 90:5:5, và

trong đó chất phân tán polyme vinyl nền nước PD được tạo bằng quy trình bao gồm ít nhất các bước tuần tự từ 1) đến 3) sau đây:

1) tạo oligome vinyl OL1 chứa nhóm chức axit bằng cách trùng hợp các monome cho oligome vinyl OL1, sau đó oligome OL1 được hòa tan một phần hoặc hoàn toàn bằng cách thêm bazơ,

và

2) trùng hợp monome cho oligome vinyl OL2 với sự có mặt của oligome vinyl được trung hòa OL1, và

3) trùng hợp monome cho polyme vinyl P với sự có mặt của cả oligome vinyl được trung hòa OL1 và oligome vinyl OL2 được tạo trước đó,

hoặc

2) trùng hợp monome cho polyme vinyl P với sự có mặt của oligome vinyl được trung hòa OL1 và

3) trùng hợp monome cho oligome vinyl OL2 với sự có mặt của cả oligome vinyl được trung hòa OL1 và polyme vinyl P được tạo trước đó.

2. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm 1, trong đó oligome vinyl OL1 có khối lượng phân tử trung bình số M_n nằm trong khoảng từ 500 g/mol đến 25000 g/mol được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm gel sử dụng tetrahydrofuran và 2% axit axetic làm chất rửa giải và sử dụng chất chuẩn polystyren; có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh trong khoảng từ 10 đến 150°C; và có chỉ số axit ít nhất là 45 mg KOH/g được xác định theo tiêu chuẩn ISO 3682.

3. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó khối lượng phân tử trung bình số M_n của oligome vinyl OL2 nằm trong khoảng từ 500 g/mol đến 25000 g/mol được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm gel sử dụng tetrahydrofuran và 2% axit axetic làm dung dịch rửa giải và sử dụng chất chuẩn polystyren, đồng thời có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh trong khoảng từ -50 đến 80°C.

4. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó khối lượng phân tử trung bình khối M_w của chất phân tán PD nằm trong khoảng từ 25000 g/mol đến hơn 1000000 g/mol được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm gel sử dụng tetrahydrofuran và 2% axit axetic làm dung dịch rửa giải và sử dụng chất chuẩn polystyren.

5. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm 4, trong đó khối lượng phân tử trung bình khối M_w của chất phân tán PD nằm trong khoảng từ 35000 g/mol đến 75000 g/mol, tốt hơn là trong khoảng từ 40000 g/mol đến 65000 g/mol, M_w được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm gel sử dụng tetrahydrofuran và 2% axit axetic làm chất rửa giải và sử dụng chất chuẩn polystyren.

6. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó oligome vinyl OL2 và/hoặc polyme vinyl P có chức axit là ít nhất 20 mg KOH/g thấp hơn so với chức axit của oligome vinyl OL1, tốt hơn là oligome vinyl OL2 và polyme vinyl P đều có chức axit là ít nhất 20 mg KOH/g thấp hơn so với chức axit của oligome vinyl OL1.

7. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme vinyl P có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh nằm trong khoảng từ -50 đến 80°C .

8. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các monome M_1 , M_1' và M_1'' , mỗi loại độc lập, được chọn từ nhóm bao gồm monome chứa nhóm chức axit carboxylic và tiền chất của chúng, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm axit acrylic, axit metacrylic, anhydrit axit maleic, axit maleic hoặc các nửa este của nó, axit fumaric hoặc các nửa este của nó, β -carboxyethyl acrylat và axit itaconic hoặc các nửa este của nó.

9. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó monome M_2 , M_2' và M_2'' bao gồm styren hoặc các dẫn xuất styren, alkyl este của axit (met)acrylic, vinyl este hoặc monome vinyl chứa các nhóm hydroxyl.

10. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các nhóm chức của monome M_3 , M_3' và M_3'' là các nhóm cacbonyl hoặc axetoaxetat, tốt hơn là, monome M_3 , M_3' và M_3'' là, mỗi nhóm độc lập, được chọn từ nhóm bao gồm axetoaxetoxyethyl metacrylat, điaxeton acrylamit, và hỗn hợp của chúng.

11. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó monome M_1 , M_1' , M_1'' , M_2 , M_2' , M_2'' , M_3 , M_3' và/hoặc M_3'' được dẫn xuất từ các nguồn tái tạo sinh học, tốt hơn là được dẫn xuất từ isobutyl acrylat, glyxerol formal metacrylat, isopropyliden glyxerol metacrylat, isobornyl metacrylat, isobornyl acrylat, và/hoặc alkyl itaconat tái tạo sinh học hoặc một phân tái tạo sinh học được.

12. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó monome M4' và M4'' bao gồm các nhóm chức gốc nitơ.

13. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó monome M5' và M5'' là chất liên kết ngang có từ hai đến sáu nhóm không bão hòa etylen trên mỗi phân tử.

14. Chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất chuyển chuỗi CTA và/hoặc CTA' là kết hợp của mercaptan kỵ nước và mercaptan ưa nước theo tỷ lệ khối lượng từ 10/90 đến 90/10.

15. Quy trình tạo chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 14, quy trình này bao gồm ít nhất các bước tuần tự từ 1) đến 3) sau:

1) tạo oligome vinyl OL1 có nhóm chức axit bằng phản ứng trùng hợp monome cho oligome vinyl OL1, sau đó oligome OL1 được hòa tan một phần hoặc hoàn toàn bằng cách thêm bazơ,

và

2) trùng hợp monome cho oligome vinyl OL2 với sự có mặt của oligome vinyl được trung hòa OL1, và

3) trùng hợp monome cho polyme vinyl P với sự có mặt của cả oligome vinyl được trung hòa OL1 và oligome vinyl OL2 được tạo trước đó,

hoặc

2) trùng hợp monome cho polyme vinyl P với sự có mặt của oligome vinyl được trung hòa OL1, và

3) trùng hợp monome cho oligome vinyl OL2 với sự có mặt của cả oligome vinyl được trung hòa OL1 và polyme vinyl P được tạo trước đó.

16. Quy trình theo điểm 15, trong đó bazơ trong bước 1) được chọn từ nhóm bao gồm hydroxit kim loại kiềm, amoniac, amin hữu cơ, và hỗn hợp của chúng, tốt hơn là bazơ này là bazơ dễ bay hơi.

17. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 16, trong đó oligome vinyl OL1 được điều chế bằng phản ứng trùng hợp nhũ tương gốc tự do trong nước, tốt hơn là có mặt chất hoạt động bề mặt đồng trùng hợp, tốt hơn nữa là hàm lượng chất rắn hoạt động bề mặt là 0,1 đến 15% khối lượng tính trên khối lượng của oligome OL1.

18. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 15 đến 17, trong đó oligome vinyl OL2 và polyme vinyl P được điều chế bằng phản ứng trùng hợp nhũ tương gốc tự do trong nước.

19. Chế phẩm phủ bao gồm chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 14 và ít nhất một hoặc nhiều thành phần thông thường được chọn

từ nhóm bao gồm polyme không vinyl, chất màu, thuốc nhuộm, chất nhũ hóa, chất hoạt động bề mặt, chất làm dẻo, chất làm đặc, chất ổn định nhiệt, chất làm đều màu, chất chống đóng cặn, chất độn, chất ức chế lắng cặn, chất hấp thụ tia cực tím, chất chống oxy hóa, muối khô, đồng dung môi hữu cơ, chất làm ướt, và hỗn hợp của chúng.

20. Chế phẩm sơn bao gồm chế phẩm phủ theo điểm 19 và từ 1% đến 70% khối lượng chất màu hoặc chất độn.

21. Phương pháp tạo chế phẩm phủ theo điểm 19 bao gồm bước trộn chất phân tán polyme vinyl nền nước PD theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 14 với ít nhất một hoặc nhiều thành phần thông thường được chọn từ nhóm bao gồm các thành phần polyme không vinyl, chất màu, thuốc nhuộm, chất nhũ hóa, chất hoạt động bề mặt, chất làm dẻo, chất làm đặc, chất ổn định nhiệt, chất làm đều màu, chất chống đóng cặn, chất độn, chất ức chế lắng cặn, chất hấp thụ tia cực tím, chất chống oxy hóa, muối khô, đồng dung môi hữu cơ, chất làm ướt, và hỗn hợp của chúng.

22. Vật phẩm được phủ bằng chế phẩm phủ theo điểm 19.