



(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) 
1-0022277

(51)⁷ **C09D 5/16, 183/04, B08B 17/02, B01J 31/22, 23/745, B08B 17/00**

(21)	1-2010-03167	(22)	28.05.2009		
(86)	PCT/FR2009/000621	28.05.2009	(87)	WO2009/156609	30.12.2009
(30)	0802914	29.05.2008	FR		
(45)	25.11.2019	380	(43)	25.07.2011	280
(73)	ELKEM SILICONES FRANCES SAS (FR) 21 avenue Georges Pompidou, F-69003 Lyon, France				
(72)	MALIVERNEY Christian (FR), BREUNIG Stefan (FR), BLANC Delphine (FR)				
(74)	Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)				

(54) **VẬT PHẨM CÓ ĐẶC TÍNH CHỐNG ĐÓNG BÁM ĐỂ SỬ DỤNG TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC VÀ PHƯƠNG PHÁP PHỦ LỚP PHỦ CHỐNG ĐÓNG BÁM**

(57) Sáng chế đề cập đến vật phẩm có đặc tính chống đóng bám để sử dụng trong môi trường nước, đặc biệt là trong môi trường nước biển, và phương pháp phủ lớp phủ chống đóng bám lên nền mang được dự định để sử dụng trong môi trường nước để làm chậm quá trình phát triển của các sinh vật sống trong nước trên các kết cấu ngập nước hoặc bán ngập nước.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật phẩm có đặc tính chống đóng bám và được dự định để sử dụng trong môi trường nước, đặc biệt trong nước biển, và phương pháp kìm hãm quá trình phát triển của các sinh vật sống trong nước trên các kết cấu ngập nước hoặc bán ngập nước.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế liên quan đến lĩnh vực sơn chống đóng bám hàng hải. Sơn chống đóng bám hàng hải là loại sơn tạo lớp phủ ngoài cùng cho thân tàu thủy để ngăn không cho động vật hoặc thực vật bám vào phần ngập trong nước của thân tàu thủy này. Chúng được sử dụng vì các lý do an toàn, duy trì tính cơ động của tàu thủy, làm giảm mức tiêu thụ nhiên liệu, chống mài mòn và giảm trọng lượng của các kết cấu.

“Lớp đóng bám sinh học” luôn xuất hiện trên các vật liệu chìm trong môi trường biển. Để ngăn ngừa được hiện tượng này, cần tới chi phí bảo dưỡng đáng kể.

Đặc biệt, sự hình thành “lớp đóng bám sinh học” hoặc “lớp đóng bám” xảy ra ở vùng chìm trong nước biển, nơi lớp gồm các phân tử hữu cơ và vô cơ được hấp phụ vào bề mặt của vật liệu cực nhanh. Lớp phân tử hấp phụ này, còn được gọi là lớp màng sinh học, có tác dụng như một lớp trung gian để các vi khuẩn có mặt trong huyền phù nước biển bám vào.

Sự xâm chiếm bề mặt như vậy của vi khuẩn biển là rất nhanh và đạt tới trạng thái tĩnh chỉ sau vài giờ đến vài ngày. Cuối cùng, cả các sinh vật biển khác cũng xâm chiếm bề mặt này, các vi khuẩn đã bám dính tạo nên mối quan hệ cộng sinh với các

sinh vật khác. Tất cả các sinh vật sống bám dính vào bề mặt như vậy tạo thành chất đóng bám hoặc chất đóng bám sinh học.

Sự đóng bám trong môi trường biển xảy ra trên mọi kết cấu bất kỳ bị ngập trong nước biển, như tàu thủy, ống dẫn dầu, tháp làm nguội và đường dây điện, kết cấu bến cảng, cảm biến biển, hệ thống nuôi trồng thủy sản, v.v.. Mức độ gây tổn hại là đáng kể và đa dạng. Đặc biệt, các kết cấu này trở nên bị phủ bởi các sinh vật này có tính năng bị suy giảm đáng kể.

Cụ thể, đối với các thân tàu thủy, sự đóng cặn bởi các sinh vật biển khác nhau làm tăng lực ma sát giữa thân tàu thủy và nước biển, làm giảm tốc độ và tăng mức tiêu thụ nhiên liệu. Chẳng hạn ở đáy tàu thủy không được bảo vệ bằng chế phẩm chống đóng bám, có thể chỉ sau khoảng thời gian không đầy 6 tháng ở biển, sẽ có khoảng 150 kg vi sinh vật đóng bám trong một mét vuông.

Để tránh tổn thất về mặt kinh tế như vậy, và cũng để ức chế hiện tượng mài mòn một cách thành công hơn, sơn chống đóng bám được sơn lên các phần kết cấu tiếp xúc với nước, để ngăn ngừa hoặc làm giảm đáng kể mức độ đóng cặn bởi các sinh vật biển. Nguyên lý của sơn chống đóng bám dựa trên sự giải phóng có kiểm soát của chất có hoạt tính ở mặt phân cách giữa bề mặt kết cấu và nước biển. Hiệu lực của sơn được duy trì chừng nào mà nồng độ của chất có hoạt tính thẩm tách ở bề mặt vẫn còn hiệu quả và đều đặn. Do đó, phần lớn sơn chống đóng bám chứa thuốc diệt sinh vật thường là hợp chất hữu cơ kim loại (dựa trên cơ sở thiếc, đồng hoặc kẽm) hoặc hợp chất hữu cơ (thuốc diệt nấm, thuốc diệt tảo, thuốc diệt khuẩn) có tác dụng ngăn không cho các sinh vật biển gây bẩn bám vào nhờ độc tính của thuốc.

Tuy nhiên, một vấn đề đồng thời xảy ra khi sử dụng các loại sơn này là ở chỗ chúng giải phóng vào môi trường biển các chất gây hại cho hệ động thực vật biển. Ngoài ra, các lớp phủ này có độ nhám tăng dần và thoái biến từ từ, khiến làm tăng mức tiêu thụ nhiên liệu và tăng tiếng ồn thủy lực phát ra từ kết cấu ngập trong nước.

Khó khăn mới này được giải quyết bằng cách sử dụng sơn chống đóng bám tự bóng. Ngoài việc có các chất diệt sinh vật, sơn này có mức tổn hao độ dày đều đặn và có kiểm soát theo thời gian dưới tác động thủy phân bề mặt của nước biển và tác động mài mòn do sự chuyển động của tàu thủy. Tốc độ mài mòn chậm của lớp phủ khi tiếp xúc với nước biển khiến cho sơn này có thể liên tục làm mới bề mặt chứa các chất diệt sinh vật.

Sơn chống đóng bám tự bóng được phát triển từ những năm 1960 trên cơ sở các muối thiếc. Chúng là sơn tự bóng được tạo ra từ copolyme thiếc tributyl (TBT) metacrylat có độ thấm thấu không đổi. Sản phẩm ghép của TBT với chất kết dính acrylic thấm tách chậm qua đường thủy phân trong nước. Ví dụ về sơn loại này đã được mô tả trong các tài liệu FR-A-2266733, FR-A-2557585, EP-A-0051930 và GB-A-2118196.

Thiếc tributyl (TBT) là chất diệt sinh vật rất có hiệu quả, đã từng được sử dụng nhiều nhất trong sơn chống đóng bám, nhưng sản phẩm này, các phân tử thoái biến của chúng và các chất chuyển hoá từ chúng đã được chứng minh là gây ô nhiễm một cách nghiêm trọng và liên tục. Vì các lý do này, tổ chức hàng hải quốc tế (International Maritime Organization) đã cấm sử dụng sơn chống đóng bám trên cơ sở thiếc.

Sơn chống đóng bám được sử dụng ngày nay chủ yếu dựa trên cơ sở hợp chất chứa đồng và/hoặc các hợp chất hoá học tổng hợp, và cả trên cơ sở các polyme silicon.

Đối với sơn trên cơ sở đồng, mặc dù chúng ít độc hơn so với các muối thiếc, nhưng chúng thường được tạo ra với lượng lớn đồng (I) oxit (xem, ví dụ, tài liệu EP-A-051930 hoặc FR-A-2557585), chất kết dính chính trên cơ sở các polyme đặc biệt thường thuộc loại acrylic. Tuy nhiên, các sơn này chỉ có hiệu quả chống đóng bám đối với hệ động vật biển, và để có được hiệu quả chống lại sự phát triển của tảo, thì cần phải bổ sung các thuốc diệt cỏ, và điều này có thể gây ra các mối đe dọa mới cho môi trường.

Do đó, phương án lựa chọn này không đem lại giải pháp bền vững để bảo vệ môi trường chống lại sự thải bỏ lượng đáng kể các ion kim loại nặng, cụ thể ion đồng, khi sử dụng sơn không chứa thiếc mà chứa nhiều đồng.

Giải pháp khác để ngăn ngừa việc làm bẩn bề mặt của các kết cấu tiếp xúc với nước biển là phủ các bề mặt này bằng ít nhất một lớp phủ bảo vệ, trong đó lớp ngoài của lớp phủ này tiếp xúc với nước được làm bằng thể đàn hồi silicon. Các lớp phủ này được tạo ra từ sơn được gọi là “lớp phủ ngừa đóng bám”. Nguyên lý của các sơn chống đóng bám mới này là tạo ra bề mặt rất trơn nhẵn, với sức căng bề mặt thấp, khiến cho các sinh vật khó có thể bám được vào. Khi các bề mặt như vậy ở trạng thái tĩnh, các sinh vật biển có thể lắng phủ một cách tự nhiên trên đó. Tuy nhiên, vì lớp phủ ngoài trên cơ sở silicon có tính mềm dẻo và sức căng bề mặt thấp, nên các sinh vật này được loại bỏ một cách khá đơn giản bởi lực gây ra do sự chuyển động của nước hoặc tác động của ma sát khi tàu thủy chuyển động. Điều này cũng có nghĩa là, nếu sự chuyển động nước quanh thân tàu là đủ mạnh, thì tác dụng tự làm sạch xảy ra một cách tự nhiên.

Nhờ có các đặc tính này, ngay cả các tàu thủy ít chạy trên biển hoặc trên nước ít chuyển động cũng được lợi nhờ việc khoảng thời gian giữa các lần làm sạch nó được tăng lên. Đó là nhờ vào việc các sinh vật biển khó bám chắc vào bề mặt này; nên việc làm sạch cũng dễ dàng hơn.

Các sơn trên cơ sở silicon tạo ra lớp phủ chống đóng bám này được xem là rất hữu ích vì:

- chúng hoàn toàn thân thiện với môi trường biển: không chứa chất thải kim loại, và
- chúng làm tăng độ lướt của tàu thủy, làm giảm từ 1 tới 5% mức tiêu thụ nhiên liệu và do đó làm giảm mức khí thải gây hiệu ứng nhà kính.

Có nhiều đơn yêu cầu cấp patent, ví dụ đơn yêu cầu cấp patent số FR-A-2 083 029 và US-A-3 702 778, đã đề cập đến các lớp phủ, trong đó lớp phủ ngoài cùng là thể đàn hồi silicon được hóa rắn trong điều kiện nóng hoặc lạnh.

Ví dụ, đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 07/847 401, nộp ngày 6.3.1992, đã được mô tả hệ sơn chống đóng bám ba lớp chứa ít nhất một lớp phủ lót epoxy, một lớp phủ lót bám dính (lớp phủ liên kết) và một lớp phủ chống đóng bám (lớp phủ ngoài) trên cơ sở thể đàn hồi silicon. Lớp phủ lót epoxy trong cùng thường là lớp phủ mỏng được phủ để tạo ra bề mặt mới và sạch cho lớp phủ liên kết có thể được dính vào. Lớp phủ liên kết bao gồm hợp chất polysiloxan hữu cơ và chất hóa rắn. Lớp phủ chống đóng bám bao gồm organopolysiloxan, alkyl silicat, chất hóa rắn và chất xúc tác trên cơ sở thiếc. Lớp phủ lót epoxy được phủ một cách trực tiếp lên nền mang. Lớp phủ liên kết được phủ lên lớp phủ lót epoxy. Sau đó, lớp phủ chống đóng bám, như lớp phủ silicon, được phủ và được tạo liên kết ngang trên lớp phủ liên kết sau khi một phần lớp phủ này hóa rắn.

Lớp phủ chống đóng bám (lớp phủ ngoài) trên cơ sở thể đàn hồi silicon cũng có thể bao gồm các hợp chất thẩm tách để làm tăng tác dụng “chống đóng bám”, cụ thể bao gồm các hợp chất sau:

- các loại dầu metylphenylpolysiloxan (US-A-4 025 693),
- hợp chất trên cơ sở hydrocacbon dạng lỏng, ví dụ polyolefin,
- chất dẻo hoá,
- dầu bôi trơn (FR-A-2 375 305),
- parafin lỏng và sáp vazolin dạng rắn (JP-A-83/013 673),
- polyme dẻo nhiệt như PVC,
- copolyme vinyl clorua/vinyl axetat (Kokai JP-A-79/026 826), hoặc

- các chất hoạt động bề mặt cation, anion, không ion hoặc lưỡng tính (JP-A-85/258 271).

Để tạo ra lớp phủ đàn hồi silicon, các chế phẩm silicon được sử dụng thường chứa dầu silicon, nói chung là polydimetylsiloxan dễ phản ứng với các nhóm hydroxyl hóa ở cuối mạch, tùy ý có thể được tạo nhóm chức trước với silan để tạo ra nhóm alkoxy ở cuối mạch, chất tạo liên kết ngang và chất xúc tác đa trùng ngưng, thường là muối thiếc hoặc alkyl titanat, chất độn gia cường và các chất phụ gia tùy ý khác, như chất độn trương nở, chất tăng cường bám dính, chất tạo màu, v.v...

Các chế phẩm polysiloxan hữu cơ lưu hóa ở nhiệt độ trong phòng này là đã biết và được phân loại thành 2 nhóm riêng biệt: chế phẩm một thành phần (single-component compositions (RTV-1)) và chế phẩm hai thành phần (two-component compositions (RTV-2)). Thuật ngữ “RTV” là chữ viết tắt cho cụm từ “lưu hóa ở nhiệt độ trong phòng”.

Trong quá trình tạo liên kết ngang, nước (hoặc được tạo ra bởi độ ẩm không khí trong trường hợp chế phẩm RTV-1, hoặc được đưa vào làm một phần của chế phẩm trong trường hợp chế phẩm RTV-2) cho phép phản ứng đa trùng ngưng xảy ra để tạo mạng đàn hồi.

Nói chung, các chế phẩm một thành phần (RTV-1) liên kết ngang khi chúng được tiếp xúc với hơi ẩm từ không khí, tức là chúng không thể liên kết ngang trong một môi trường kín. Ví dụ, các chế phẩm silicon một thành phần liên kết ngang trong điều kiện lạnh theo cơ chế thủy phân nhóm chức dễ phản ứng của axetoxysilan, ketiminoxysilan, alkoxysilan, v.v., tiếp đó là các phản ứng ngưng tụ giữa các nhóm silanol được tạo thành và nhóm chức dễ phản ứng còn lại khác. Nói chung, phản ứng thủy phân được tiến hành nhờ hơi nước, hơi nước này khuếch tán vào chất từ bề mặt được tiếp xúc với môi trường. Nói chung, động học của phản ứng đa trùng ngưng là cực kỳ chậm; do đó các phản ứng này được xúc tác bằng chất xúc tác thích hợp. Để làm chất xúc tác, người ta thường sử dụng các chất xúc tác trên cơ sở thiếc, titan, amin hoặc hỗn hợp chứa các chất xúc tác này. Các chất xúc tác trên cơ sở thiếc (xem, cụ thể tài liệu FR-A-2 557 582) và titan (xem, cụ thể FR-A-2 786 497) là các chất xúc tác rất

có hiệu quả. Thê đàn hồi silicon một thành phần có nhóm $-\text{Si}(\text{OR})$ ở cuối mạch đôi khi được gọi là thê đàn hồi alkoxy.

Patent Mỹ số 6403105 đã đề cập đến vật phẩm có lớp phủ chống đóng bám được tạo ra từ chế phẩm polyorganosiloxan có thể hóa rắn chứa dibutyltin đilaurat làm chất xúc tác, và Patent châu Âu số EP 1867401 đã đề cập đến lớp phủ liên kết cho lớp phủ chống đóng bám trên cơ sở organopolysiloxan, trong đó lớp phủ liên kết này chứa hợp chất thiếc hoặc hợp chất titan làm chất xúc tác hóa rắn.

Đối với chế phẩm hai thành phần, chúng được bán và được lưu giữ dưới dạng hai thành phần, thành phần thứ nhất chứa các vật liệu polyme nền và thành phần thứ hai chứa chất xúc tác. Hai thành phần này được trộn tại thời điểm sử dụng và hỗn hợp này liên kết ngang dưới dạng thê đàn hồi tương đối cứng. Chế phẩm hai thành phần này là đã biết và cụ thể đã được mô tả trong ấn phẩm Walter Noll "Chemistry and Technology of Silicones" 1968, xuất bản lần thứ hai, các trang từ 395 đến 398.

Các chế phẩm này chủ yếu bao gồm 4 thành phần khác nhau:

- polyme α,ω -dihydroxydipolysiloxan hữu cơ dễ phản ứng,
- chất tạo liên kết ngang, nói chung là silan, silicat hoặc polysilicat,
- chất xúc tác thiếc, và
- nước.

Thông thường, chất xúc tác ngưng tụ là dựa trên cơ sở hợp chất hữu cơ thiếc. Đặc biệt, nhiều chất xúc tác trên cơ sở thiếc đã được đề xuất làm các chất xúc tác tạo liên kết ngang đối với các chế phẩm RTV-1 hoặc RTV-2. Các chất xúc tác đa trùng ngưng thông thường bao gồm các hợp chất dialkyl thiếc, cụ thể dialkyl thiếc dicarboxylat như các hợp chất dibutyltin đilaurat và dibutyltin diacetat, alkyl titanat, như tetrabutyl titanat hoặc tetraisopropyl titanat, hoặc titan chelat (EP-A-0 885 933, US-5 519 104, US-A-4,515,932, US-A-4,563,498, US-A-4,528,353).

Tuy nhiên, các chất xúc tác trên cơ sở alkyl thiếc mặc dù chúng là chất xúc tác rất có hiệu quả, hầu như không màu, lỏng và tan trong các dầu silicon, có hạn chế là độc (độc CMR2 đối với việc tái sinh).

Do đó, để phát triển bền vững, cần phải phát triển sơn chống đóng bám mới không chứa các chất xúc tác gây độc bất kỳ.

Ví dụ, đặc tính quan trọng của chế phẩm silicon dễ hóa rắn là động học liên kết ngang. Thời gian cần thiết để thu được bề mặt khô (hoặc thời gian không dính) phải là ngắn. Nói chung, thời gian không dính cần phải nhỏ hơn 1 giờ.

Đặc tính quan trọng khác của chế phẩm silicon dễ hóa rắn là thời gian làm việc (thời gian bảo quản trong bình), tức là thời gian trong đó chế phẩm này có thể được sử dụng sau khi trộn mà không cần hóa rắn. Thời gian này phải đủ dài để cho phép sử dụng nó, nhưng đủ ngắn để thu được lớp phủ cứng. Ví dụ, đối với lớp phủ thuộc loại lớp phủ liên kết hoặc lớp phủ ngoài, nói chung thời gian bảo quản trong bình cần phải nhỏ hơn 15 phút khi nhiệt độ bên ngoài nằm trong khoảng từ 20 đến 30°C. Hiện nay, một trong các phương pháp để điều chỉnh thời gian bảo quản trong bình này là phụ thuộc bản chất của các thành phần được sử dụng, như chất xúc tác.

Vì tất cả các lý do này, ngày nay các chiến lược mới để chống bám dính của việc đóng bám dưới nước, và cụ thể đóng bám trong môi trường biển, đang được phát triển.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất vật phẩm có đặc tính chống đóng bám có các lớp phủ thu được bằng cách sử dụng sơn chống đóng bám chứa các thành phần không bị cấm (thuốc diệt sinh vật hoặc chất xúc tác) và không chứa thiếc.

Do đó, sáng chế đề cập đến vật phẩm có đặc tính chống đóng bám và được dự định để sử dụng trong môi trường nước, đặc biệt là trong môi trường nước biển, bao gồm:

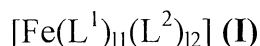
- a) nền mang,
- b) tùy ý, ít nhất một lớp phủ lót trên nền mang chứa ít nhất một chất chống mài mòn,

c) tùy ý, ít nhất một lớp phủ ở giữa có tác dụng tăng cường sự bám dính giữa các lớp phủ,

d) ít nhất một lớp phủ tăng cường bám dính hoặc “lớp phủ liên kết”, được lắng phủ trên lớp phủ lót hoặc trên nền mang khi không có lớp phủ lót, và

e) ít nhất một lớp phủ chống đóng bám hoặc “lớp phủ ngoài”, được lắng phủ trên lớp phủ tăng cường bám dính hoặc lớp phủ liên kết,

vật phẩm này, khác biệt ở chỗ, lớp phủ chống đóng bám và/hoặc lớp phủ liên kết được tạo ra từ hỗn hợp polyorganosiloxan dễ hóa rắn R không chứa thiếc, và khác biệt ở chỗ vật phẩm này bao gồm, thành phần thứ nhất là, hỗn hợp nền silicon B có khả năng hóa rắn bằng phản ứng đa trùng ngưng để tạo ra thể đàn hồi silicon và thứ hai là, lượng hữu hiệu xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng A, là phức chất kim loại hoặc muối có công thức (I):



trong đó:

- $l_1 \geq 1$, $l_2 \geq 0$ và $l_1 + l_2 = 3$;
- L^1 là β -dicarbonyl hóa phối tử được chọn từ nhóm bao gồm anion β -dicarbonylato hoặc anion enolat của hợp chất β -dicarbonyl hóa, và anion axetylaxetato thu được từ este β -keto, với điều kiện bổ sung là khi $l_1 \geq 2$, các ký hiệu L^1 là giống nhau hoặc khác nhau; với điều kiện bổ sung là khi $l_1 = 3$, thì L^1 không là axetylaxetonat (acac), và
- L^2 là phối tử anion khác với L^1 và, khi $l_2 = 2$, thì các L^2 này có thể giống nhau hoặc khác nhau.

Mô tả chi tiết sáng chế

Để đạt được mục đích này, các tác giả sáng chế đã hoàn toàn ngạc nhiên và bất ngờ phát hiện ra rằng các phức chất sắt có công thức chung (I) có thể tạo ra các lớp phủ hữu ích làm lớp phủ liên kết hoặc lớp phủ ngoài trong ứng dụng chống đóng bám. Các lớp phủ thu được theo sáng chế có các đặc tính bám dính đáng chú ý trên các nền mang đã được xử lý như vậy trong khi đồng thời tạo ra bề mặt rất trơn nhẵn sau khi xử lý, với năng lượng bề mặt thấp, khiến cho các sinh vật rất khó bám vào.

Các chất xúc tác theo sáng chế được sử dụng trong các hệ silicon để liên kết ngang với hàm lượng rất thấp, và theo hàm lượng, cho phép có thể điều chỉnh thời gian bảo quản trong bình để ứng dụng, trong khi đồng thời đảm bảo được rằng các thể đàn hồi thu được sẽ có độ cứng mỹ mãn. Chất xúc tác theo sáng chế có thể ở trạng thái rắn hoặc lỏng. Nó có thể được kết hợp một mình hoặc trong dung môi thích hợp. Khi nó ở trong dung môi, dầu silicon có thể được bổ sung, và sau đó dung môi được làm bay hơi để chuyển chất xúc tác vào môi trường silicon. Hỗn hợp thu được dùng làm hỗn hợp nền xúc tác.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, phối tử β -dicarbonylato L^1 là anion β -diketonato thu được từ β -diketon hoặc anion β -ketoesterato thu được từ este β -keto có công thức (II) sau:



(II)

trong đó:

- R^1 là gốc trên cơ sở hydrocacbon có từ 1 đến 30 nguyên tử các bon mạch thẳng hoặc mạch nhánh, được thế hoặc không được thế, hoặc gốc thiom được thế hoặc không được thế;
- R^2 là hydro hoặc gốc trên cơ sở hydro, nói chung là alkyl, có lợi nếu có tối đa 4 nguyên tử cacbon;
- R^3 là gốc trên cơ sở hydrocacbon có từ 1 đến 30 nguyên tử các bon mạch thẳng, mạch vòng hoặc mạch nhánh, được thế hoặc không được thế, gốc thiom được thế hoặc không được thế, hoặc gốc $-OR^4$, trong đó R^4 là gốc trên cơ sở hydrocacbon có từ 1 đến 30 nguyên tử các bon mạch thẳng, mạch vòng hoặc mạch nhánh, được thế hoặc không được thế, trong đó:
- R^1 và R^2 có thể được liên kết để tạo thành vòng, và

- R^2 và R^4 có thể được liên kết để tạo thành vòng.

Trong số các β -diketon có công thức (II), các hợp chất đặc biệt có lợi đối với chế phẩm theo sáng chế sẽ được chọn từ nhóm bao gồm β -diketon: 2,4-pentandion (*acac*); 2,4-hexandion; 2,4-heptandion; 3,5-heptandion; 3-ethyl-2,4-pentandion; 5-metyl-2,4-hexandion; 2,4-octandion; 3,5-octandion; 5,5-dimetyl-2,4-hexandion; 6-metyl-2,4-heptandion; 2,2-dimetyl-3,5-nonandion; 2,6-dimetyl-3,5-heptandion; 2-axetylxclohexanon (*Cy-acac*); 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion (*t-Bu-acac*); 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandion (*F-acac*); benzoylaxeton; dibenzoylmetan; 3-metyl-2,4-pentandion; 3-axetyl-pentan-2-on; 3-axetyl-2-hexanon; 3-axetyl-2-heptanon; 3-axetyl-5-metyl-2-hexanon; stearoylbzoylmetan; octanoylbzoylmetan; 4-(*t*-butyl)-4'-metoxydibenzoylmetan; 4,4'-dimetoxydibenzoylmetan và 4,4'-(*di-tert-butyl*)dibenzoylmetan.

Theo phương án được ưu tiên khác của sáng chế, phối tử β -dicarbonylato L^1 là anion β -ketoesterato được chọn từ nhóm bao gồm các anion thu được từ các hợp chất sau: các este metyl, etyl, *n*-propyl, isopropyl, *n*-butyl, *sec*-butyl, isobutyl, *tert*-butyl, isopentyl, *n*-hexyl, *n*-octyl, 1-metylheptyl, *n*-nonyl, *n*-dexyl và *n*-đodexyl của axit axetylaxetic hoặc các axit được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Pháp số FR-A-1435882.

Để giải thích một cách chi tiết hơn nữa bản chất của các nguyên tố cấu thành của phức chất kim loại A theo sáng chế, điều quan trọng là phải xác định được rằng L^2 là phối tử anion có thể được chọn từ nhóm bao gồm các anion sau: flo (F^-), clo (Cl^-), triiodo(1^-) (I_3^-), điflorato(1^-) [ClF_2^-], hexafluorido(1^-) [IF_6^-], oxoclorato(1^-) (ClO^-), đioxoclorato(1^-) (ClO_2^-), trioxoclorato(1^-) (ClO_3^-), tetraoxoclorato(1^-) (ClO_4^-), hydroxo (OH^-), mercapto (SH^-), selanido (SeH^-), hyperoxo (O_2^-), ozonido (O_3^-), hydroxo (OH^-), hydrodisulfido (HS_2^-), metoxo (CH_3O^-), etoxo ($C_2H_5O^-$), propoxido ($C_3H_7O^-$), metylthio (CH_3S^-), etanthiolato ($C_2H_5S^-$), 2-cloetanolato ($C_2H_4ClO^-$), phenoxido ($C_6H_5O^-$), phenylthio ($C_6H_5S^-$), 4-nitrophenolato [$C_6H_4(NO_2)O^-$], formato (HCO_2^-), axetato ($CH_3CO_2^-$), propionato ($CH_3CH_2CO_2^-$), nitrido (N_3^-), xyano (CN^-), xyanato

(NCO)⁻, thioxyanato (NCS)⁻, selenoxyanato (NCSe)⁻, amido (NH₂)⁻, phosphino (PH₂)⁻, cloazanido (ClHN)⁻, đicloazanido (Cl₂N)⁻, [metanaminato(1⁻)] (CH₃NH)⁻, diazenido (HN=N)⁻, điazanido (H₂N-NH)⁻, điphosphenido (HP=P)⁻, phosphonito (H₂PO)⁻, phosphinato (H₂PO₂)⁻, cacboxylato, enolato, amit, alkylato và arylato.

Theo một phương án được đặc biệt ưu tiên, L² là phối tử anion được chọn từ nhóm bao gồm các anion sau: axetat, oxalat, propionat, butyrat, isobutytrat, dietylxetat, benzoat, 2-ethylhexanoat, stearat, metoxit, etoxit, isopropoxit, tert-butoxit, tert-pentoxit, 8-hydroxyquinolinat, naphtenat, tropolonat và anion oxido O²⁻.

Theo một phương án được ưu tiên, chất xúc tác đa trùng ngưng A là hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các phân tử từ (1) đến (7) sau:

(1): [Fe (*t*-Bu-acac)₃] với (*t*-Bu-acac) = anion 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandionato hoặc anion enolat của 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion,

(2): [Fe (EAA)₃] với EAA = anion etyl axetoaxetat hoặc anion enolat của etyl axetoaxetat,

(3): [Fe (*i*Pr-AA)₃] với *i*Pr-AA = anion isopropyl axetoaxetat hoặc anion enolat của isopropyl axetoaxetat,

(4): [Fe (*i*Bu-AA)₃] với *i*Bu-AA = anion isobutyl axetoaxetat hoặc anion enolat của isobutyl axetoaxetat,

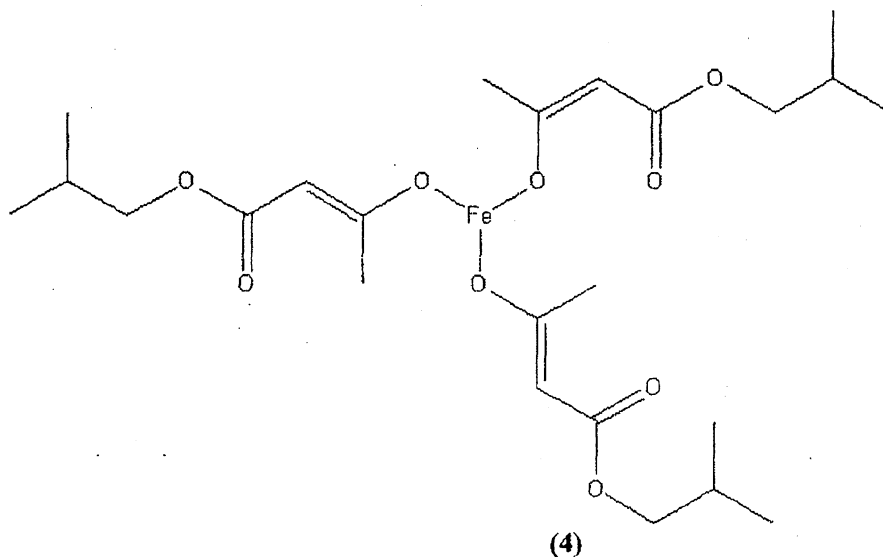
(5): [Fe (*t*Bu-AA)₃] với *t*Bu-AA = anion tert-butyl axetoaxetat hoặc anion enolat của tert-butyl axetoaxetat,

(6): [Fe (EAA)₂ (2-ethylhexanoato)] với EAA = anion etyl axetoaxetat hoặc anion enolat của etyl axetoaxetat, và

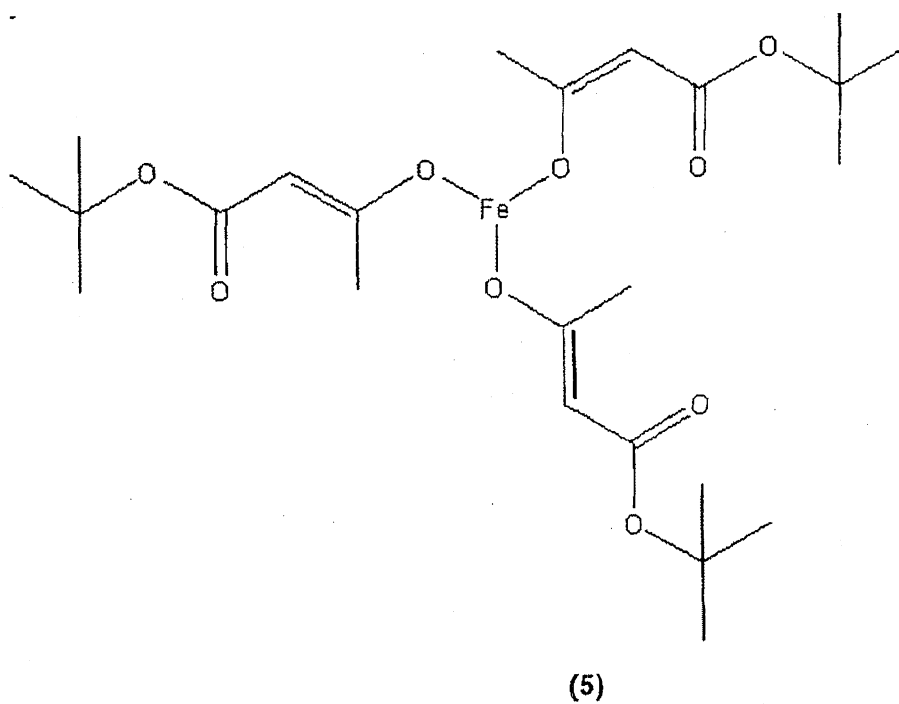
(7): [Fe (EAA) (2-ethylhexanoato)₂] với EAA = anion etyl axetoaxetat hoặc anion enolat của etyl axetoaxetat.

Theo một phương án có lợi, chất xúc tác đa trùng ngưng **A** là hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các phân tử **(4)** và **(5)** sau:

(4): $[\text{Fe} (i\text{Bu-AA})_3]$ với $i\text{Bu-AA}$ = anion isobutyl axetoaxetat hoặc anion enolat của isobutyl axetoaxetat,



(5): $[\text{Fe} (t\text{Bu-AA})_3]$ với $t\text{Bu-AA}$ = anion tert-butyl axetoaxetat hoặc anion enolat của tert-butyl axetoaxetat,



Lượng chất xúc tác đa trùng ngưng A theo sáng chế là nằm trong khoảng từ 0,01% tới 10% tổng trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1% tới 5%, nếu nó là chế phẩm một thành phần hoặc hai thành phần.

Vật liệu bất kỳ được sử dụng trong môi trường dưới nước và sẽ bị ăn mòn có thể là nền mang theo sáng chế. Các nền mang có thể là các vật liệu đóng tàu, như thép không gỉ, nhôm, gỗ, các sợi thủy tinh được tẩm bằng nhựa và vật liệu composit khác bất kỳ. Các vật liệu được sử dụng cho các hệ kênh đào, như bê tông, chất dẻo, thép và sắt và các kim loại khác cũng có thể được phủ. Các bể chứa nước, bao gồm các bể bơi, có thể bị ăn mòn. Các vật liệu được sử dụng để tạo ra các bể là giống hoặc tương tự với các vật liệu được sử dụng để tạo ra các hệ thống kênh đào.

Nền mang có thể được phủ bằng lớp phủ lót không chứa hoặc chứa ít nhất một chất chống mài mòn. Lớp phủ chống mài mòn này chứa chất chống mài mòn, có thể là bất kỳ sản phẩm ức chế quá trình mài mòn hoặc thoái biến của nền mang, sau đó phản ứng với môi trường của nó. Các sản phẩm chống mài mòn như vậy là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Chúng ở dạng hai thành phần, bao gồm sản phẩm nền có nhóm chức epoxy và chất xúc tác hóa rắn. Lớp phủ chống mài mòn thường có độ dày nằm trong khoảng từ 0,10 đến 0,75 nm.

Lớp phủ lót trung gian có tác dụng tăng cường sự bám dính giữa các lớp phủ có thể được tạo ra từ các sản phẩm đã biết và/hoặc thương mại. Nói chung, chúng được tạo ra từ sản phẩm hai thành phần trên cơ sở hệ epoxy-amin và đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này.

Các ví dụ về các chế phẩm để điều chế lớp phủ chống mài mòn hoặc lớp phủ lót tăng cường bám dính ở giữa là đã được mô tả trong sách tra cứu "Protective Coatings, Fundamentals of Chemistry and Composition", của C.H. Hare, do Technology Publishing Company, Pittsburgh, công bố năm 1994.

Mỗi lớp phủ của vật phẩm theo sáng chế có thể được phủ bằng các quy trình đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các quy trình như vậy bao gồm phủ bằng bàn chải,

phun, nhúng, con lăn, hoặc quy trình phủ bất kỳ thường được sử dụng đối với sơn. Ngoài ra, các lớp phủ khác nhau của vật phẩm theo sáng chế được làm khô theo cách thường được sử dụng trong lĩnh vực này.

Khi lớp phủ chống đóng bám (hoặc lớp phủ ngoài) theo sáng chế được sử dụng, nó có thể được kết hợp với lớp phủ tăng cường bám dính (hoặc lớp phủ liên kết) có bản chất đa dạng và khác nhau. Khi lớp phủ tăng cường bám dính (hoặc lớp phủ liên kết) không được tạo ra từ chế phẩm theo sáng chế, thì lớp phủ lót này có thể có bản chất đa dạng và khác nhau. Ví dụ, nó có thể được tạo ra từ polyuretan, cao su tự nhiên hoặc tổng hợp tùy ý được clo hóa, như clopren và neopren, hoặc cao su butyral/silicon (Kokai JP-A-78/137 231, JP-A-78/137 233 và JP-A-78/137 234). Theo cách khác, như đã được mô tả trong patent US-5,449,553, lớp phủ liên kết được tạo ra từ chế phẩm dễ hóa rắn trong môi trường không khí ẩm bao gồm chất xúc tác trên cơ sở thiếc đa trùng ngưng, chất tạo liên kết ngang như etyl silicat và copolyme thu được từ sản phẩm phản ứng của polysiloxan hữu cơ với silylhydroxy có đầu tận cùng là monome dễ polyme hóa như styren hoặc diolefin liên hợp, ví dụ 1,3-butadien. Theo ví dụ khác, đã được mô tả trong patent EP-1670866, lớp phủ liên kết được tạo ra từ chế phẩm bao gồm:

(i) chất tạo màu và chất độn với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 60% trọng lượng ướt; và

(ii) phần còn lại là pha trên cơ sở chất kết dính bao gồm:

- một hoặc nhiều polysiloxan chứa nhóm chức amin với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 90% trọng lượng ướt,

- một hoặc nhiều polysiloxan chứa nhóm chức epoxy với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 90% trọng lượng ướt, và

- chất tăng cường bám dính được chọn từ nhóm bao gồm polysiloxan chứa nhóm chức hydroxyl, polysiloxan chứa nhóm chức và polysiloxan chứa nhóm chức C₁-C₄ alkoxy với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 20% trọng lượng ướt.

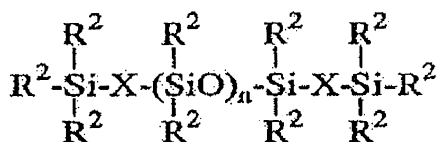
Các ví dụ khác về lớp phủ liên kết thông thường đã được mô tả trong patent Mỹ số 4,861,670.

Theo một phương án được đặc biệt ưu tiên, hỗn hợp polyorganosiloxan dễ hóa rắn để tạo ra lớp phủ chống đóng bám cũng chứa lượng hữu hiệu xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng A theo sáng chế và như được xác định trên đây và hỗn hợp nền silicon B bao gồm:

- ít nhất một dầu polyorganosiloxan C có khả năng tạo liên kết ngang bằng phản ứng đa trùng ngưng để tạo ra thể đàn hồi;
- ít nhất một hợp chất L thấm tách ở bề mặt của lớp phủ chống đóng bám khi mạng đàn hồi được tạo ra, do vậy làm tăng tác dụng “chống đóng bám”;
- ít nhất một chất tạo liên kết ngang D;
- tùy ý, ít nhất một chất tăng cường bám dính E;
- tùy ý, ít nhất một hữu cơ chứa silic và/hoặc vô cơ không chứa silic chất độn F, và
- tùy ý, ít nhất một chất tạo màu, một chất nền tạo màu hoặc một chất tạo màu H, và
- tùy ý, ít nhất một dung môi K.

Ví dụ về các hợp chất L thấm tách ở bề mặt của lớp phủ chống đóng bám khi mạng đàn hồi được tạo ra, do vậy có tác dụng làm tăng tác dụng “chống đóng bám”, là:

- a) các dầu polyorganosiloxan có công thức chung (II) sau:



(II)

trong đó:

- R^2 là gốc alkyl, aryl hoặc alkenyl, các gốc methyl và phenyl là được ưu tiên (ví dụ, đặc biệt được ưu tiên là dầu methylphenylpolysiloxan, như được mô tả, ví dụ, trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số A-4 025 693),
- X là nguyên tử oxy hoặc nhóm có hoá trị hai trên cơ sở hydrocacbon chứa từ 1 tới 8 nguyên tử cacbon,
- n là một số xác định để thu được dipolysiloxan hữu cơ có độ nhớt nằm trong khoảng từ 10 đến $1 \times 10^6 \text{ mm}^2/\text{s}$ ở nhiệt độ 25°C .

Các dầu polyorganosiloxan này có thể tuỳ ý được ghép và bao gồm các nhóm acrylic, amit, amin, carbonyl, carboxylic, cacboxylat, thiol, thioete, ure, amoni bậc bốn, floalkyl hoặc perfloalkyl.

Các dầu ghép hoặc polydimethylsiloxan khối chứa ít nhất một khối polyete (với ví dụ nhóm polyetylen glycol và/hoặc polypropylen glycol) cũng có thể được sử dụng,

b) hợp chất lỏng trên cơ sở hydrocacbon: ví dụ, polyolefin như copolyme etylen/propylen, và cụ thể polyisobuten có trọng lượng phân tử thấp (tới 5000 g/mol và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 300 đến 500 g/mol),

c) hợp chất hữu cơ lỏng được chọn từ polydien, polyeste, polyisoxyanat, polyuretan, polyepoxit, floalkyl, floete, các dầu bôi trơn (xem, ví dụ, patent FR-A-2 375 305), và các chất dẻo hoá (ví dụ các este của axit béo có thể tuỳ ý được thế bằng các nguyên tử khác loại hoặc các este của axit phosphoric hoặc các hợp chất trên cơ sở halohydrocarbon). Polyetylen glycol, polypropylen glycol hoặc dầu thầu dầu cũng

có thể được sử dụng, và chúng cũng tạo ra các đặc tính chống chảy trong khi phủ chế phẩm,

- d) các khối parafin lỏng và sáp thuộc loại vazolin (JP-A-83/013 673),
- e) polyme dẻo nhiệt như PVC,
- f) copolyme vinyl clorua/vinyl axetat (Kokai JP-A-79/026 826), hoặc
- g) các chất hoạt động bề mặt cation, anion, không ion hoặc lưỡng tính (JP-A-85/258 271).

Ví dụ về các dung môi K bao gồm: các dẫn xuất trên cơ sở hydrocacbon béo, vòng béo hoặc thơm, như các dung môi spirit trắng, xyclohexan, toluen, octametyltrisiloxan hoặc xylen, và este như metoxypropyl axetat, n-butyl axetat và 2-etoxyetyl axetat, và hỗn hợp của chúng. Lượng dung môi được xác định tùy thuộc vào mức độ sử dụng hoặc nền mang cần được xử lý, theo cách để thu được sơn có độ nhớt có thể chấp nhận được.

Mô tả hỗn hợp nền silicon B:

Các hỗn hợp nền silicon được sử dụng trong sáng chế, liên kết ngang và hóa rắn bằng phản ứng đa trùng ngưng, là đã biết. Các hỗn hợp này là đã được mô tả một cách chi tiết, cụ thể, trong nhiều patent, và các hỗn hợp này đều có bán trên thị trường.

Các hỗn hợp nền silicon này có thể là loại một thành phần, tức là được bao gói trong một bao gói, và ổn định trong khi cất giữ khi không có mặt của hơi ẩm, và dễ hóa rắn khi có hơi ẩm, cụ thể, hơi ẩm được tạo ra bởi không khí xung quanh hoặc bởi nước được tạo ra trong hỗn hợp nền này trong khi sử dụng nó.

Các hỗn hợp nền một thành phần đã được mô tả một cách chi tiết, ví dụ, trong các patent EP 141 685, EP 147 323, EP 102 268, EP 21 859, FR 2 121 289 và FR 2 121 631, được đưa vào trong bản mô tả này bằng cách viện dẫn. Các hỗn hợp nền hai thành phần đã được mô tả một cách chi tiết, ví dụ, trong các patent EP 118 325, EP

117 772, EP 10 478, EP 50 358, EP 184 966, US 3 801 572 và US 3 888 815, được đưa vào trong bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Ngoài các hỗn hợp nền một thành phần, có thể sử dụng các hỗn hợp nền hai thành phần, tức là các hỗn hợp nền được bao gói trong hai bao gói, hóa rắn ngay khi được cho kết hợp với chất xúc tác đa trùng ngưng theo sáng chế. Chúng được bao gói sau khi kết hợp với chất xúc tác trong hai phân đoạn riêng biệt, có thể một trong các phân đoạn này chứa, ví dụ, chỉ chất xúc tác theo sáng chế hoặc hỗn hợp với chất tạo liên kết ngang.

Tốt hơn, nếu dầu polyorganosiloxan C là polyme α,ω -đihydroxypolyđiorganosiloxan có độ nhớt nằm trong khoảng từ 50 đến 5000000 mPa.s ở nhiệt độ 25°C, và tốt hơn nếu chất tạo liên kết ngang D là hợp chất hữu cơ silicon có nhiều hơn hai nhóm dễ thủy phân được liên kết với các nguyên tử silic cho mỗi phân tử. Dầu polyorganosiloxan C cũng có thể được tạo chức ở các điểm cuối mạch của nó với gốc dễ thủy phân thu được bằng cách ngưng tụ tiền chất mang nhóm chức hydroxyl với silan tạo liên kết ngang mang các gốc dễ thủy phân. Dầu polyorganosiloxan C này có khả năng tạo liên kết ngang bằng phản ứng đa trùng ngưng để tạo ra thể đàn hồi có thể tùy ý được ghép với ít nhất một khối polyete (ví dụ, với nhóm polyetylen glycol và/hoặc polypropylen glycol), khối polyacrylat hoặc khối polymetacrylat.

Để làm chất tạo liên kết ngang D, có thể kể đến:

- các silan có công thức chung sau (và các sản phẩm thủy phân một phần của silan này):



trong đó:

- các gốc R^1 , có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là các gốc trên cơ sở hydrocacbon có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon bao gồm:

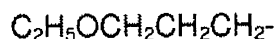
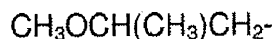
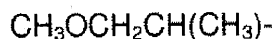
- các gốc alkyl C_1 - C_{10} , như các gốc metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, 2-ethylhexyl, octyl và dexyl ,

- các gốc vinyl, alyl và hexenyl , và

- các gốc C_5 - C_8 xycloalkyl như các gốc phenyl, tolyl và xylyl,

- các gốc R^2 , có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là các gốc alkyl có từ 1 tới 8 nguyên tử cacbon, như các gốc metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl hoặc 2-ethylhexyl, hoặc các gốc C_3 - C_6 oxyalkylen, và k bằng 0, 1 hoặc 2.

Để làm ví dụ về các gốc C_3 - C_6 alkoxyalkylen, có thể kể đến các gốc sau:



Các chất tạo liên kết ngang D là các sản phẩm silicon dễ kiếm trên thị trường : ngoài ra, việc sử dụng chúng trong các chế phẩm hóa rắn ở nhiệt độ trong phòng là đã biết; Cụ thể, xem các công bố đơn patent Pháp số FR-A-1 126 411, FR-A-1 179 969, FR-A-1 189 216, FR-A-1 198 749, FR-A-1 248 826, FR-A-1 314 649, FR-A-1 423 477, FR-A-1 432 799 và FR-A-2 067 636.

Trong số các chất tạo liên kết ngang D, đặc biệt được ưu tiên là alkyltrialkoxysilan, alkyl silicat và alkyl polysilicat, trong đó các gốc hữu cơ là các gốc alkyl hóa có từ 1 tới 4 nguyên tử cacbon.

Để làm ví dụ khác về các chất tạo liên kết ngang D có thể được sử dụng, đặc biệt hơn, có thể kể đến các hợp chất silan sau:

- propyltrimetoxysilan,

- metyltrimetoxysilan,

- etyltrimetoxysilan,

- vinyltriethoxysilan,
- methyltriethoxysilan,
- propyltriethoxysilan,
- tetraethoxysilan,
- tetrapropoxysilan,
- các silan thuộc loại 1,2-bis(trialkoxysilyl)etan , như:

1,2-bis(trimethoxysilyl)etan hoặc 1,2-bis(triethoxysilyl)etan,

- tetraisopropoxysilan,

- hoặc: $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;

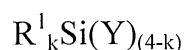
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;

$[\text{CH}_3][\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3]\text{Si}[\text{OCH}_3]_2$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$;

$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$; $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Để làm ví dụ khác về chất tạo liên kết ngang D, có thể kể đến etyl polysilicat hoặc n-propyl polysilicat.

Các chất tạo liên kết ngang D khác cũng có thể được sử dụng là các silan có công thức chung sau (và các sản phẩm của phản ứng thủy phân một phần silan này):



trong đó:

- các gốc R^1 , có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là như được xác định trên đây,
- các gốc Y, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, là các nhóm dễ thủy phân như, ví dụ, các nhóm amin, amido, aminoxy, oxim, alyloxy và alkenyloxy.

Nói chung, thường sử dụng chất tạo liên kết ngang D với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 60 phần trọng lượng cho mỗi 100 phần trọng lượng polyorganosiloxan C có khả năng tạo liên kết ngang bằng phản ứng đa trùng ngưng để tạo ra thể đàn hồi.

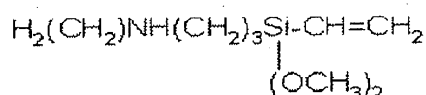
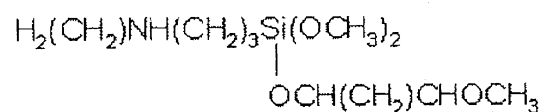
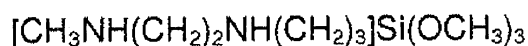
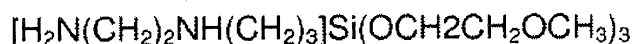
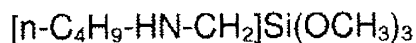
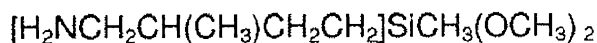
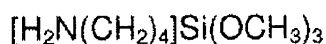
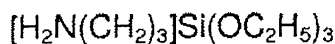
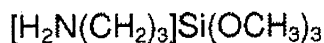
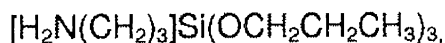
Do vậy, chế phẩm theo sáng chế có thể chứa ít nhất một chất tăng cường bám dính E như, các hợp chất hữu cơ silic mang cả:

- (1) một hoặc nhiều nhóm dễ thủy phân được liên kết với nguyên tử silic, và
- (2) một hoặc nhiều nhóm hữu cơ được thế bằng các gốc chứa nguyên tử nitơ hoặc được chọn từ nhóm bao gồm các gốc (met)acrylat, epoxy và alkenyl, và thậm chí tốt hơn nữa là từ nhóm bao gồm các hợp chất sau dưới dạng một mình hoặc dưới dạng hỗn hợp:

vinyltrimetoxysilan (VTMO),

3-glycidoxypopyltrimetoxysilan (GLYMO),

metacryloxypropyltrimetoxysilan (MEMO),



Các silan thuộc loại 3-ureidopropyltrialkoxysilan, như: 3-ureidopropyltriethoxysilan hoặc 3-ureidopropyltrimethoxysilan,

hoặc các oligome polyorganosiloxan chứa nhóm hữu cơ như vậy với hàm lượng lớn hơn 20%.

Đối với các hỗn hợp nền một và hai thành phần, các sản phẩm ở dạng rất mịn, có đường kính hạt trung bình nhỏ hơn 0,1 μm , được sử dụng dưới dạng chất độn vô cơ F. Trong số đó, chất độn này là các silic oxit bốc khói và silic oxit kết tủa; nói chung diện tích bề mặt riêng BET của chúng lớn hơn 40 m^2/g . Các chất độn này cũng có thể dưới dạng các sản phẩm dạng hạt thô hơn, có đường kính hạt trung bình lớn hơn 0,1 μm . Để làm ví dụ về các chất độn như vậy, có thể kể đến thạch anh nghiền nhỏ, đất tảo silic oxit, canxi cacbonat, đất sét nung, titan oxit loại rutil, sắt, kẽm, crom, zircon hoặc magie oxit, các dạng nhôm oxit khác nhau (hydrat hoá hoặc chưa hydrat hoá), bo nitrit, lithopon, bari metaborat, bari sulfat và các vi hạt thủy tinh; nói chung chúng có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn 30 m^2/g .

Các chất độn này có thể được cải biến bề mặt bằng cách xử lý với các hợp chất hữu cơ silic khác thường được sử dụng cho mục đích này. Do vậy, các hợp chất hữu cơ silic này có thể là organoclosilan, diorganoxycyclopolsiloxan, hexaorganodisiloxan, hexaorganodisilazan hoặc diorganoxycyclopolsilazan (Đơn yêu cầu công bố đơn Pháp số FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885 và FR-A-1 236 505, và (Đơn yêu cầu công bố đơn Anh số GB-A-1 024 234). Trong hầu hết các trường hợp, chất độn đã được xử lý chứa từ 3% đến 30% trọng lượng các hợp chất hữu cơ silic. Chất độn có thể bao gồm hỗn hợp chứa một vài loại chất độn có cỡ hạt khác nhau; do vậy, ví dụ chúng có thể chứa từ 30% đến 70% silic oxit ở dạng hạt mịn có diện tích bề mặt riêng BET lớn hơn 40 m^2/g và từ 70% đến 30% silic oxit ở dạng hạt thô hơn có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn 30 m^2/g .

Mục đích đưa các chất độn vào là để tạo ra các đặc tính cơ học và lưu biến tốt cho thể đàn hồi thu được từ việc hóa rắn chế phẩm theo sáng chế.

Để kết hợp với các chất độn này, có thể sử dụng chất tạo màu vô cơ và/hoặc hữu cơ. Ví dụ về chất tạo màu H là: sắt oxit đỏ, kẽm oxit, muội than, graphit, sắt oxit vàng, titan oxit trắng, crom oxit, coban oxit, chì oxit, màu xanh nước biển và molybden đỏ và vàng, hoặc chất tạo màu hữu cơ đã biết được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực sơn dưới nước.

Các chất bổ trợ và các chất phụ gia (các chất tạo sol-gel thuận nghịch, các chất chống chảy, v.v...) thường sử dụng khác có thể được kết hợp trong chế phẩm theo sáng chế.

Ngoài các thành phần chính, các polyme polyorganosiloxan mạch thẳng không phản ứng có thể được đưa vào, tốt hơn là nhằm mục đích tác động đến các đặc tính vật lý của chế phẩm theo sáng chế và/hoặc đến các đặc tính cơ học của thể đàn hồi thu được từ việc hóa rắn các chế phẩm này.

Các polyme polyorganosiloxan mạch thẳng không phản ứng này là đã biết; cụ thể hơn, chúng bao gồm: các polyme α,ω -bis(triorganosiloxy)đipolysiloxan hữu cơ có độ nhớt ít nhất bằng 10 mPa.s ở nhiệt độ 25°C, được tạo thành chủ yếu từ đơn vị diorganosiloxy và từ không quá 1% đơn vị monoorganosiloxy và/hoặc siloxy, các gốc hữu cơ được liên kết với các nguyên tử silic được chọn từ các gốc metyl, vinyl và phenyl, ít nhất 60% các gốc hữu cơ này là gốc metyl và tối đa 10% là các gốc vinyl. Độ nhớt của các polyme này có thể đạt tới vài chục triệu mPa.s ở nhiệt độ 25°C; do đó chúng bao gồm các dầu có vẻ bề ngoài từ lỏng đến nhớt và các gom từ mềm đến cứng. Chúng được tạo ra theo các kỹ thuật thông thường đã được mô tả một cách cụ thể trong các đơn yêu cầu cấp patent Pháp số FR-A-978 058, FR-A-1 025 150, FR-A-1 108 764 và FR-A-1 370 884. Tốt hơn, nếu các dầu α,ω -bis(trimetylsiloxy)dimethylpolysiloxan có độ nhớt nằm trong khoảng từ 10 mPa.s đến 1000 mPa.s ở nhiệt độ 25°C được sử dụng. Các polyme đóng vai trò làm chất dẻo hoá có thể được đưa vào với tỷ lệ tối đa bằng 70 phần, tốt hơn là từ 5 tới 20 phần, cho 100 phần dầu polyorganosiloxan C có khả năng tạo liên kết ngang bằng phản ứng đa trùng ngưng.

Chế phẩm theo sáng chế cũng có thể chứa ít nhất một nhựa silicon H1. Các nhựa silicon này là các polyme polysiloxan hữu cơ mạch nhánh đã biết và có bán trên thị trường. Trong một phân tử, chúng có ít nhất hai đơn vị khác nhau được chọn từ các nhóm có công thức $R'''_3SiO_{1/2}$ (đơn vị M), $R'''_2SiO_{2/2}$ (đơn vị D), $R'''SiO_{3/2}$ (đơn vị T) và $SiO_{4/2}$ (đơn vị Q). Các gốc R''' là giống nhau hoặc khác nhau và được chọn từ gốc alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và các gốc vinyl, phenyl và 3,3,3-triflopropyl. Tốt hơn, nếu các gốc alkyl có từ 1 tới 6 nguyên tử cacbon. Cụ thể hơn, để làm các gốc alkyl R, có thể kể đến các gốc metyl, etyl, isopropyl, tert-butyl và n-hexyl. Tốt hơn, nếu các nhựa này được hydroxyl hóa và, trong trường hợp này, có hàm lượng nhóm hydroxyl nằm trong khoảng từ 5 tới 500 đương lượng/100g.

Để làm ví dụ về nhựa, có thể kể đến nhựa MQ, nhựa MDQ, nhựa DT và nhựa MDT.

Để tạo ra chế phẩm theo sáng chế, trong trường hợp chế phẩm một thành phần, cần phải sử dụng thiết bị trộn đều, đuổi hơi ẩm bằng cách có hoặc không sử dụng nhiệt, các thành phần cơ bản khác nhau mà các thuốc phụ trợ và các chất phụ gia nêu trên có thể tùy ý được bổ sung vào. Toàn bộ thành phần có thể được nạp vào thiết bị theo trình tự bất kỳ.

Sáng chế cũng đề cập tới phương pháp phủ lớp phủ chống đóng bám lên nền mang được dự định để sử dụng trong môi trường nước, khác biệt ở chỗ phương pháp này bao gồm các bước sau:

- a) tùy ý, phủ ít nhất một lớp phủ lót, lên nền mang chứa ít nhất một chất chống mài mòn,
- b) tùy ý, phủ ít nhất một lớp phủ lót trung gian có tác dụng tăng cường sự bám dính giữa các lớp phủ và hóa rắn lớp phủ lót nêu trên,
- c) phủ lớp phủ tăng cường bám dính hoặc lớp phủ liên kết lên lớp phủ lót nêu trên hoặc nền mang nêu trên khi không có lớp phủ lót,
- d) hóa rắn lớp phủ liên kết nêu trên,

e) phủ lớp phủ chống đóng bám hoặc lớp phủ ngoài, và

f) hóa rắn lớp phủ chống đóng bám nêu trên,

phương pháp nêu trên khác biệt ở chỗ lớp phủ chống đóng bám và/hoặc lớp phủ liên kết được tạo ra từ hỗn hợp polyorganosiloxan dễ hóa rắn R theo sáng chế và như được mô tả trên đây.

Độ dày của lớp phủ được phủ có thể thay đổi và các lớp phủ dạng màng mỏng có độ dày nằm trong khoảng từ 12 đến 1000 micro (với điều kiện là lớp lắng phủ này là đồng nhất) cho các kết quả tốt. Độ dày tiêu chuẩn của các lớp phủ khác nhau là khoảng 50 μm đối với lớp phủ lót, 150 μm đối với lớp phủ liên kết và 150 μm đối với lớp phủ ngoài. Tất nhiên, các chuyên gia trong lĩnh vực sẽ có thể điều chỉnh độ dày của các lớp phủ khác nhau theo kết quả mong muốn.

Mục đích cuối cùng của sáng chế là đề cập đến việc phủ hỗn hợp polyorganosiloxan dễ hóa rắn R theo sáng chế và như được mô tả ở trên, để tạo ra lớp phủ tăng cường bám dính liên kết hoặc lớp phủ chống đóng bám ngoài cùng cho sơn được dùng để bảo vệ vật phẩm chống lại sự bám dính của các sinh vật sống trong nước.

Các ưu điểm và các dấu hiệu tiếp theo của sáng chế sẽ trở nên dễ thấy hơn qua các ví dụ nhằm mục đích minh họa sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

I) Điều chế các chất xúc tác (3) và (4) theo sáng chế

(4): $[\text{Fe} (i\text{Bu-AA})_3]$ với $i\text{Bu-AA}$ = anion isobutyl axetoaxetato hoặc anion enolat của isobutyl axetoaxetat,

(5): $[\text{Fe} (t\text{Bu-AA})_3]$ với $t\text{Bu-AA}$ = anion tert-butyl axetoaxetato hoặc anion enolat của tert-butyl axetoaxetat

Dung dịch chứa 112mmol natri metoxit (6 g) trong 100 ml etanol được cô còn 20% bằng cách chưng cất, và sau đó 112,5mmol β -keto este (tert-butyl axetoaxetat hoặc isobutyl axetoaxetat) được bổ sung vào và dung dịch thu được được đun nóng ở 80°C trong 1 h, để thu được dung dịch trong màu vàng da cam. Dung dịch chứa 37,1mmol sắt clorua khan (6 g) trong 20 ml etanol được bổ sung ở nhiệt độ 80°C đối với 30 phút, sau đó hỗn hợp này được đun nóng ở 80°C đối với 3 h, được làm lạnh, được lọc, nếu cần, và được cô tới khô, phần cặn được hấp thụ bằng 100 ml diisopropyl ete và hỗn hợp không đồng nhất được lọc qua xelit. Sau khi làm bay hơi tới khô, thu được các sản phẩm (4) và (5).

II) Chất xúc tác hoạt tính

Để chứng minh hoạt tính xúc tác của các phức chất sắt này, một thử nghiệm đơn giản được nghiên cứu phát triển. Quy trình này được tiến hành theo cách sau:

Dầu α,ω -được hydroxyl hóa hai lần, sau đó chất xúc tác, chất tạo liên kết ngang lần lượt được đặt trong bình hình trụ nhỏ để ngỏ, bình này có thanh khuấy từ, và việc khuấy được bố trí ở tốc độ 300 vòng/phút. Các khoảng thời gian sau được đo: thời gian khi ngừng khuấy, tương ứng với độ nhớt bằng khoảng 1000 cP (hoặc mPa), sau đó là thời gian dầu ngừng chảy, thời gian không dính và thời gian tạo tạo liên kết ngang.

Hoạt tính của các chất xúc tác mới được so sánh với hoạt tính của tetrabutylđistannoxan đilaurat hoặc Tegokat 225, một trong số các chất xúc tác dialkyl thiếc nhanh nhất (1,24mmol trong một đương lượng Sn).

Các lượng được sử dụng trong các ví dụ sau là như sau:

- 4,48g 48V100 dầu ở nồng độ bằng 0,553mmol OH/g (độ nhớt bằng 100 cP hoặc mPa),
- 1,24mmol chất xúc tác thử nghiệm (1/2 đương lượng/OH),
- 0,52g etyl silicat (1 đương lượng/OH).

	Kim loại	Chất xúc tác	Thời gian khi ngừng khuấy (giờ:phút)	Thời gian khi ngừng chảy (giờ:phút)	Thời gian không dính (giờ:phút)	Thời gian liên kết ngang (giờ:phút)	Cứng/lỏng sau 24 giờ
Chất xúc tác so sánh 1	Sn	Đibutylaurat-đistannoxan (Tegokat 225)	00:20	00:30	00:42	00:42	cứng
Chất xúc tác so sánh 2	Fe	Fe(acac) ₃	06:00	06:30	06:50	7-24 giờ	cứng
Chất xúc tác (2) Theo sáng chế	Fe	Fe(EAA) ₃	01:35	01:50	01:50	02:00	cứng
Chất xúc tác (6) Theo sáng chế	Fe	Fe(2-ethyl-hexanoat)-(EAA) ₂	00:35	00:42	00:49	01:46	cứng
Chất xúc tác (7) Theo sáng chế	Fe	Fe(2-ethyl-hexanoat) ₂ -(EAA)	01:10	01:10	01:10	01:46	cứng

Các chất xúc tác theo sáng chế có thời gian tạo liên kết ngang là dài hơn không đáng kể so với chất xúc tác trên cơ sở alkyltin (so sánh 1), nhưng thích hợp với ứng dụng mong muốn. Mặt khác, thử nghiệm so sánh 2 cho thấy rằng Fe(acac)₃ là chất đã biết trong lĩnh vực này, có thời gian dính hơn 6 giờ và thời gian tạo liên kết ngang là hơn 7 giờ, điều này là không thể chấp nhận được đối với loại ứng dụng này.

III) Điều chế hai “lớp phủ ngoài” theo sáng chế

Chế phẩm: tất cả các lượng đều được tính theo phần trọng lượng.

- 80 phần dầu polydimethylsiloxan α,ω -điđượ hydroxyl hóa có độ nhớt bằng 3500cp
- 10 phần etyl silicat
- 5 phần dầu methylphenylpolysiloxan là sản phẩm của công ty Bluestar Silicones có tên Rhodorsil Huile 510V100[®]
- 2 phần dầu methylphenylpolysiloxan là sản phẩm của công ty Bluestar Silicones có tên Rhodorsil Huile 550[®]
- 3 phần silic oxit Aerosil 200[®] là sản phẩm của công ty Degussa
- 1 phần dầu thầu dầu

- 0,7 phần chất tạo màu Bayferrox 130F[®] là sản phẩm của công ty Bayer
- 0,1 phần chất phân tán Disperbyk 140[®] là sản phẩm của công ty Byk
- 20 phần xylene

Được bổ sung vào chế phẩm này là các chế phẩm sau:

- hoặc là 3,34mmol chất xúc tác **(4)**: $[\text{Fe} (i\text{Bu-AA})_3]$ với $i\text{Bu-AA}$ = anion isobutyl axetoaxetat hoặc anion enolat của isobutyl axetoaxetat,
- hoặc 3,34mmol chất xúc tác **(5)**: $[\text{Fe} (t\text{Bu-AA})_3]$ với $t\text{Bu-AA}$ = anion tert-butyl axetoaxetat hoặc anion enolat của tert-butyl axetoaxetat.

Thời gian cần thiết để thu được bề mặt khô (hoặc thời gian không dính) và cũng thời gian bảo quản trong bình tương ứng với ba chế phẩm này được mô tả một cách chi tiết trong bảng dưới đây.

Bảng I

Chất xúc tác được thử nghiệm	Thời gian không dính (min)	Thời gian bảo quản trong bình (min)
Chất xúc tác (4) 3,34mmol chế phẩm (1)	45	45
Chất xúc tác (5) 3,34mmol chế phẩm (2)	10	20

“Thời gian không dính” = thời gian cần thiết để thu được bề mặt khô.

IV) Đánh giá mức độ chống đóng bám

Một tấm kim loại được làm bằng thép đã được làm sạch bề mặt bằng cách phun cát và khử dầu mỡ được phủ bằng lớp phủ lót epoxy (được tạo ra từ SigmaShield 610[®] là sản phẩm của công ty Sigmakalon) dày khoảng 50µm. Sau khi làm khô trong thời gian 72 giờ ở nhiệt độ môi trường, lớp phủ liên kết (được tạo ra từ SigmaGlide 790[®] là sản phẩm của công ty Sigmakalon) dày khoảng 150 micro được phủ lên. Sau khi làm khô trong thời gian 48 giờ ở nhiệt độ môi trường, lớp phủ có lớp phủ ngoài dày

khoảng 150 μm được tạo ra theo các chế phẩm 1 và 2 đã được mô tả ở trên trong phần III) được phủ lên.

Sau làm khô trong thời gian 48 giờ ở nhiệt độ môi trường, các tấm này được ngâm trong môi trường biển (trong nước biển) và được kiểm tra sau 12 và 23 tuần sau ngâm trong nước biển.

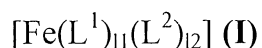
Sau khi rửa nhiều lần bằng nước, mức độ chống đóng bám được đánh giá là 100, điều này chỉ ra rằng hoàn toàn không có mặt của các sinh vật trên tấm đã được phủ này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật phẩm có đặc tính chống đóng bám và được dự định để sử dụng trong môi trường nước, đặc biệt là trong môi trường nước biển, bao gồm:

- a) nền mang,
- b) tùy ý, ít nhất một lớp phủ lót trên nền mang nêu trên chứa ít nhất một chất chống mài mòn,
- c) tùy ý, ít nhất một lớp phủ lót trung gian có tác dụng tăng cường sự bám dính giữa các lớp phủ,
- d) ít nhất một lớp phủ tăng cường bám dính hoặc lớp phủ liên kết, được lắng phủ trên lớp phủ lót hoặc trên nền mang nêu trên khi không có lớp phủ lót, và
- e) ít nhất một lớp phủ chống đóng bám hoặc lớp phủ ngoài, được lắng phủ trên lớp phủ tăng cường bám dính hoặc lớp phủ liên kết nêu trên,

khác biệt ở chỗ, lớp phủ chống đóng bám và/hoặc lớp phủ liên kết được tạo ra từ hỗn hợp polyorganosiloxan dễ hóa rắn R không chứa thiếc, và bao gồm, thành phần thứ nhất là, hỗn hợp nền silicon B có khả năng hóa rắn bằng phản ứng đa trùng ngưng để tạo ra thể đàn hồi silicon, và thành phần thứ hai là, ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng A, với lượng có tác dụng xúc tác nằm trong khoảng từ 0,01% tới 10% tổng khối lượng, trong đó chất xúc tác này là phức chất kim loại hoặc muối có công thức (I) dưới đây:



trong đó:

- $l_1 \geq 1, l_2 \geq 0$ và $l_1 + l_2 = 3$;

- L^1 là phối tử β -dicarbonyl hóa được chọn từ nhóm bao gồm anion β -dicarbonylato hoặc anion enolat của hợp chất β -dicarbonyl hóa, và anion axetylaxetato thu được từ este β -keto, với điều kiện bổ sung là khi $l_1 \geq 2$, thì L^1 là giống nhau hoặc khác nhau; với điều kiện bổ sung là khi $l_1 = 3$, thì L^1 không là axetylaxetonat (acac), và

- L^2 là phối tử anion khác với L^1 và khi $l_2 = 2$, thì các L^2 này có thể giống nhau hoặc khác nhau.

2. Vật phẩm theo điểm 1, trong đó chất xúc tác đa trùng ngưng A là hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các phân tử từ (1) đến (7) sau:

(1): $[\text{Fe} (t\text{-Bu-acac})_3]$ với $(t\text{-Bu-acac}) =$ anion 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandionato hoặc anion enolat của 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion,

(2): $[\text{Fe} (EAA)_3]$ với $EAA =$ anion etyl axetoaxetato hoặc anion enolat của etyl axetoaxetat,

(3): $[\text{Fe} (iPr-AA)_3]$ với $iPr-AA =$ anion isopropyl axetoaxetato hoặc anion enolat của isopropyl axetoaxetat,

(4): $[\text{Fe} (iBu-AA)_3]$ với $iBu-AA =$ anion isobutyl axetoaxetato hoặc anion enolat của isobutyl axetoaxetat,

(5): $[\text{Fe} (tBu-AA)_3]$ với $tBu-AA =$ anion tert-butyl axetoaxetato hoặc anion enolat của tert-butyl axetoaxetat,

(6): $[\text{Fe} (EAA)_2 (2\text{-ethylhexanoato})]$ với $EAA =$ anion etyl axetoaxetato hoặc anion enolat của etyl axetoaxetat, và

(7): $[\text{Fe} (EAA) (2\text{-ethylhexanoato})_2]$ với $EAA =$ anion etyl axetoaxetato hoặc anion enolat của etyl axetoaxetat.

3. Vật phẩm theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, hỗn hợp polyorganosiloxan R có thể được hóa rắn để tạo ra lớp phủ chống đóng bám, và hỗn hợp này cũng chứa lượng hữu hiệu xúc tác của ít nhất một chất xúc tác đa trùng ngưng A như được xác định trong điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3 và hỗn hợp nền silicon B bao gồm:

- ít nhất một dầu polyorganosiloxan C có khả năng tạo liên kết ngang bằng phản ứng đa trùng ngưng để tạo ra thể đàn hồi;
- ít nhất một chất tạo liên kết ngang D;
- ít nhất một hợp chất L thấm tách ở bề mặt của lớp phủ chống đóng bám khi mạng đàn hồi được tạo ra, do vậy làm tăng tác dụng “chống đóng bám”;
- tùy ý, ít nhất một chất tăng cường bám dính E;
- tùy ý, ít nhất một chất độn hữu cơ chứa silic và/hoặc vô cơ không chứa silic F, và
- tùy ý, ít nhất một chất tạo màu và/hoặc chất tạo màu bazơ H, và
- tùy ý, ít nhất một dung môi K.

4. Phương pháp phủ lớp phủ chống đóng bám lên nền mang được dự định để sử dụng trong môi trường nước, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm các bước sau:

- a) tùy ý, phủ ít nhất một lớp phủ lót chứa ít nhất một chất chống mài mòn lên nền mang này,
- b) tùy ý, phủ ít nhất một lớp phủ lót trung gian có tác dụng tăng cường bám dính ở giữa các lớp phủ, và hóa rắn lớp phủ lót trung gian này,

c) phủ lớp phủ tăng cường bám dính hoặc lớp phủ liên kết lên lớp phủ lót hoặc nền mang nêu trên khi không có lớp phủ lót,

d) hóa rắn lớp phủ liên kết nêu trên,

e) phủ lớp phủ chống đóng bám hoặc lớp phủ ngoài, và

f) hóa rắn lớp phủ chống đóng bám nêu trên,

khác biệt ở chỗ, lớp phủ chống đóng bám và/hoặc lớp phủ liên kết được tạo ra từ hỗn hợp polyorganosiloxan dễ hóa rắn R như được xác định trong điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.