



(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)



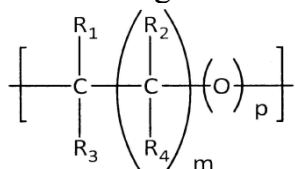
1-0024562

(51)⁷ C09D 183/04; C09D 5/16; C09D 171/00 (13) B

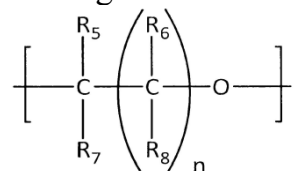
- (21) 1-2015-02838 (22) 21/02/2014
(86) PCT/EP2014/053379 21/02/2014 (87) WO2014/131695 04/09/2014
(30) 13156771.1 26/02/2013 EP; 61/772,084 04/03/2013 US
(45) 27/07/2020 388 (43) 25/12/2015 333A
(73) Akzo Nobel Coatings International B.V. (NL)
Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, the Netherlands
(72) REYNOLDS, Kevin John (GB); TYSON, Brent Vickers (GB).
(74) Công ty TNHH Tư vấn sở hữu trí tuệ Việt (VIET IP CO.,LTD.)

(54) CHẾ PHẨM CHỐNG BÁM BẨN, PHƯƠNG PHÁP NGĂN NGỪA BÁM BẨN TRÊN VẬT NỀN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC VÀ VẬT NỀN ĐƯỢC SƠN BẰNG CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm chống bám bẩn bao gồm polyme hóa rắn được và polyme/oligome chứa oxyalkylen được flo hóa bao gồm (a) một hoặc nhiều gốc được flo hóa có công thức:



trong đó: p là 0 hoặc 1, m từ 0 đến 6, và R₁, R₂, R₃, và R₄ có thể là H; F; Cl; Br; nhóm alkyl hoặc alkyloxyalkan mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng có 1 đến 16 nguyên tử cacbon tùy ý được thế bằng F; và (b) trên polyme/oligome có từ 4 đến 100 gốc oxyalkylen có công thức:



trong đó: n từ 0 đến 4, và R₅, R₆, R₇, và R₈ có thể độc lập là H hoặc nhóm C₁-C₁₆ alkyl mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập phương pháp ngăn ngừa sự bám bẩn trên vật nền trong môi trường nước và vật nền được sơn bằng chế phẩm này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm chống bám bẩn bao gồm polyme hóa rắn được và polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa, phương pháp ngăn ngừa sự bám bẩn trong môi trường nước và đề cập đến vật nền được sơn chế phẩm chống bám bẩn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các kết cấu nhân tạo như vỏ thuyền và tàu, phao, dàn khoan, thiết bị xường đóng tàu, giàn khoan dầu và khí ga, đường ống xử lý, bảo quản và bốc dỡ dầu và khí ga, thiết bị và lưới nuôi trồng thủy sản, các thiết bị tạo năng lượng, các ống dẫn và cáp và ống trạm điện mà chúng bị ngập trong nước và thùng, ống dẫn và cáp điện được sử dụng để dự trữ và vận chuyển nước mà dễ bị bám bẩn bởi các sinh vật thủy sinh như tảo silic, màng sinh học nhầy, tảo lục và tảo nâu, hàu, trai, và các loại tương tự. Các kết cấu này thường được làm bằng kim loại, nhưng cũng có thể được làm bằng các vật liệu khác như gỗ, nhựa cốt thủy tinh hoặc bê tông. Hiện tượng bám bẩn trong môi trường nước biển gây thiệt hại cho vỏ tàu vì nó làm tăng lực cản ma sát khi di chuyển trong nước, hậu quả là làm giảm tốc độ và tăng chi phí nhiên liệu. Nó gây thiệt hại cho các kết cấu tĩnh như phần chân đế dàn khoan và các thiết bị sản xuất dầu và khí ga, thiết bị dự trữ, thiết bị xử lý và bốc dỡ, thứ nhất là vì sức cản của các lớp bám bẩn đối với sóng và dòng nước có thể gây ra ở kết cấu các ứng suất không dự đoán được và tiềm ẩn nguy hiểm, và thứ hai là vì sự bám bẩn làm cho khó kiểm tra kết cấu để phát hiện khuyết tật như rạn nứt do ứng suất và ăn mòn gây ra. Nó gây thiệt hại trong các ống dẫn như các ống dẫn và ống thoát nước lạnh do diện tích mặt cắt ngang hiệu dụng bị giảm do sự bám bẩn, vì thế làm giảm tốc độ dòng.

Các phương pháp thành công nhất để ngăn ngừa sự bám bẩn đã được thương mại hóa liên quan đến việc sử dụng sơn chống bám bẩn chứa các hợp chất gây độc cho đời sống thủy sinh, ví dụ tributyltin clorua hoặc đồng (I) oxit. Tuy nhiên, các sơn như vậy ngày càng bị phản đối do các ảnh hưởng gây hại như các độc tố có thể có nếu

giải phóng vào môi trường thủy sinh với lượng dư. Do đó, có nhu cầu đối với sơn chống bám bẩn mà không giải phóng các chất có độc tính rõ ràng với lượng dư.

Đã được biết rõ trong nhiều năm, ví dụ như được mô tả trong GB 1,307,001 và US 3,702,778 rằng các sơn cao su silicon chống lại sự bám bẩn bởi các sinh vật thủy sinh. Người ta cho rằng các sơn như vậy tạo bề mặt làm cho sinh vật không thể bám vào dễ dàng, và do đó, chúng được gọi là sơn giải phóng chất bám bẩn hơn là sơn chống bám bẩn. Cao su silicon và các hợp chất silicon thường có độc tính rất thấp. Khuyết điểm của hệ chống bám bẩn này khi sử dụng cho vỏ tàu là mặc dù làm giảm sự bám bẩn các sinh vật biển, do tốc độ tương đối cao của tàu lớn nên vẫn cần loại bỏ tất cả các chất bám bẩn. Do đó, trong một số trường hợp, người ta đã chứng minh rằng để giải phóng chất bám bẩn một cách hiệu quả từ tàu thuyền mà đã được xử lý bằng polyme như vậy, cần chạy với tốc độ ít nhất là 14 hải lý. Vì lý do này, thành công trong thương mại của cao su silicon là hạn chế và vẫn có nhu cầu cần cải thiện các đặc tính chống bám bẩn và giải phóng chất bám bẩn của sơn thân thiện với môi trường này.

FR2537985 mô tả chế phẩm sơn chống bám bẩn chứa nhựa metyl silosan hữu cơ, chất đàn hồi silicon, polytetrafloetylen, chất kết dính gốc acrylic, và dung môi hoặc chất pha loãng. Do polytetrafloetylen không chứa chức oxyalkylen, tài liệu này không mô tả chế phẩm sơn chứa polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa.

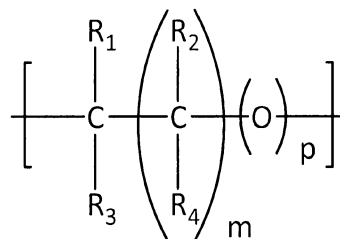
EP0903389 mô tả chế phẩm chống bám bẩn chứa oxit quang xúc tác, nhựa silicon hoặc silic oxit, và nhựa chứa flo không thấm nước. Tetrafloetylen được đề cập là nhựa chứa flo kỵ nước được ưu tiên, và trong các ví dụ, các hạt polytetrafloetylen đã được sử dụng. Tài liệu này không mô tả chế phẩm sơn chứa polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa.

WO02/074870 mô tả chế phẩm chống bám bẩn chứa polyme hóa rắn được hoặc liên kết chéo được và polyme và oligome chứa alkyl- hoặc alkoxy được flo hóa, dạng lỏng. Trong tài liệu này không mô tả chế phẩm sơn chứa polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa chứa các gốc oxyalkylen với số lượng trung bình nằm trong khoảng từ 4 đến 100 gốc oxyalkylen trên polyme hoặc oligome.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất chế phẩm chống bám bẩn bao gồm polyme hóa rắn được và polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa trong đó polyme và oligome chứa oxyalkylen được flo hóa chứa:

(a) một hoặc nhiều gốc được flo hóa có công thức:



trong đó

nếu có nhiều hơn một gốc được flo hóa, gốc được flo hóa có thể giống nhau hoặc khác nhau,

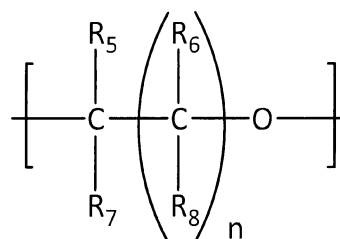
p có thể độc lập là 0 hoặc 1,

m có thể độc lập là số nguyên từ 0 đến 6, và

R₁, R₂, R₃, và R₄ có thể độc lập là H; F; Cl; Br; nhóm alkyl mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng có 1 đến 16 nguyên tử cacbon tùy ý được thế bằng F; hoặc nhóm alkyloxyalkan mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng có 1 đến 16 nguyên tử cacbon tùy ý được thế bằng F;

và:

(b) trung bình từ 4 đến 10 gốc oxyalkylen có công thức:



trong đó

nếu có nhiều hơn một gốc oxyalkylen, gốc oxyalkylen có thể giống nhau hoặc khác nhau,

n có thể độc lập là số nguyên từ 0 đến 4, và

R_5 , R_6 , R_7 , và R_8 có thể độc lập là H hoặc nhóm C_1 - C_{16} alkyl mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Người ta đã phát hiện rằng chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế có đặc tính chống bám bẩn và giải phóng chất bám bẩn cực tốt so với các chế phẩm chống bám bẩn không diệt sinh vật khác đã biết và đã được bộc lộ.

Polyme hóa rắn được:

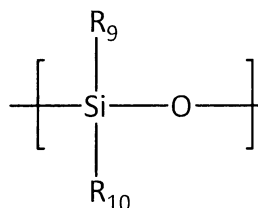
Chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế chứa polyme hóa rắn được. Theo một phương án, polyme hóa rắn được không chứa các nhóm polyperflopolyete.

Thuật ngữ hóa rắn được có nghĩa là polyme có khả năng rắn hoặc cứng lại để chế tạo sơn là kết quả của phản ứng hóa học giữa các nhóm chức nằm trên polyme và/hoặc nằm trên liên kết ngang, bởi sự bay hơi dung môi hoặc bởi các phương pháp vật lý khác. Polyme hóa rắn có thể là polyme dẻo nhiệt hoặc phản ứng nhiệt.

Theo một phương án, polyme hóa rắn được tạo ra “sơn đàn hồi” khi hóa rắn.

Thuật ngữ “sơn đàn hồi” có nghĩa là sơn kiểu cao su thể hiện độ chảy hơi dẻo và phục hồi nhanh chóng và gần như hoàn toàn từ lực kéo dãn. Khi thử nghiệm ở nhiệt độ trong phòng (25°C) sử dụng máy thử nghiệm kéo căng Zwick và giãn kế laze tuân thủ theo ASTM D638-10, sơn đàn hồi có khả năng kéo dài 25% (tỷ lệ biến dạng 30 mm/phút) và sau khi kéo dài 25%, được giữ trong 5 phút và sau đó, thả ra, nó có khả năng có lại nằm trong 10% độ dài ban đầu của nó trong 5 phút sau khi thả ra. Màng tự do được thử nghiệm trong phương pháp này là sẽ có kích thước mẫu là 90x15x0,5mm, được chuẩn bị theo quy trình nêu trong phần 8.2.2 của ASTM D2370-98.

Theo một phương án, polyme hóa rắn được là polyme chứa silosan hữu cơ. Polyme chứa silosan hữu cơ có thể bao gồm đơn vị lặp có công thức chung:



trong đó R_9 và R_{10} độc lập được chọn từ hydro, alkyl, aryl, aralkyl, alkenyl và vinyl groups. Tốt hơn nếu R_9 và R_{10} độc lập được chọn từ alkyl được chọn từ C_1 - C_{16} -alkyl, phenyl, C_1 - C_{16} -alkylphenyl hoặc C_1 - C_{16} alkylene. Tốt hơn nếu R_9 và R_{10} độc lập được chọn từ methyl và phenyl. Polyme chứa silosan hữu cơ được ưu tiên khác là polyme trong đó R_9 và R_{10} là methyl.

Polyme chứa silosan hữu cơ có thể có một hoặc nhiều, tốt hơn nếu hai hoặc nhiều nhóm chức phản ứng như các nhóm chức silanol, hydroxyl, alkoxy, axetoxy, carboxyl, hydroxysilyl, alkoxysilyl, amin, epoxy, vinyl, acrylic, metacrylic, isoxyanat, thiol, axit carboxylic, este của axit carboxylic, uretan, este hoặc oxim.

Theo một phương án, polyme hóa rắn được có thể là polydimetylsiloxan (hai chức hydroxy) hóa rắn ngưng tụ mà nó hóa rắn bởi sự liên kết chéo với tetraetyl orthosilicat và chất xúc tác hóa rắn ngưng tụ như dibutyltin dilaurat hoặc dioctyltin dilaurat. Polydimetylsiloxan có thể có độ nhớt nằm trong khoảng từ 10 và 1000000 mPa.s ở 25°C, được đo theo phương pháp ASTM D4287 sử dụng nhớt kế dạng trụ hoặc đĩa.

Polyme hóa rắn được có thể chứa các nhóm siloxan mà chúng hầu như không chứa cacbon trong khung, ví dụ, polydimetylsiloxan (trong đó hầu như không chứa cacbon có nghĩa là có mặt ít hơn 1% theo khối lượng của cacbon). Các polyme thích hợp khác là các loại được mô tả trong WO99/33927, đặc biệt là các polyme được mô tả tại trang 12, dòng 23-31, nghĩa là polysiloxane hydro hữu cơ hoặc polydisilosan hữu cơ. Ví dụ, polysiloxan có thể bao gồm copolyme của các đơn vị disilosan hữu cơ với các đơn vị siloxan hydro hữu cơ và/hoặc với các đơn vị disilosan hữu cơ khác, hoặc homopolyme của các đơn vị siloxan hydro hữu cơ hoặc các đơn vị disilosan hữu cơ.

Cũng có thể sử dụng các polysiloxan mà có thể liên kết chéo bởi phản ứng thủy phân. Các polyme như vậy là đã biết như “các hydrua silicon” và được mô tả, ví dụ, trong EP874032-A2 tại trang 3, nghĩa là polydisilosan hữu cơ có công thức $R'-(SiOR'_2)_m-SiR'_3$, trong đó mỗi R' độc lập là hydrocacbon hoặc gốc hydrocacbon được flo hóa, ít nhất hai gốc R' trên phân tử là không no, hoặc hydro, ít nhất hai gốc R' trên phân tử là hydro, và m có giá trị trung bình nằm trong phạm vi khoảng 10-1500.

Các polydisilosan vòng hữu cơ tương tự với các chất có công thức nêu trên cũng có thể được sử dụng. Tốt hơn nếu hydrua silicon là hydro polydimetylsiloxan.

Tốt hơn nếu số phân tử lượng trung bình của hydrua silicon nằm trong phạm vi khoảng 1000-28000, tương ứng với giá trị của m nằm trong phạm vi khoảng 13-380.

Theo phương án khác, polyme hóa rắn được có thể chứa hai hoặc nhiều silosan hữu cơ có cấu trúc hóa học và độ nhớt khác nhau.

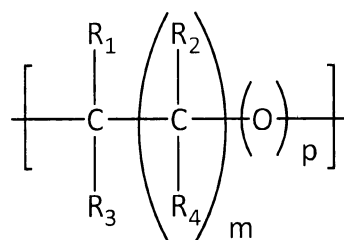
Tương tự, polyme hóa rắn được có thể là polyme như được mô tả trong WO2008/132196, trong đó polyme là copolyme khối polyoxyalkylen polysilosan hữu cơ có dạng $PS - (A - PO - A - PS)_n$, trong đó PS là khối polysilosan hữu cơ, PO là khối polyoxyalkylen, A là nhóm hóa trị hai, và n có giá trị ít nhất là 1, ví dụ 10-250. Polyme được mô tả trong WO2008/132196 có hai hoặc ba nhóm X phản ứng trên khối polysilosan hữu cơ trên phân tử mà chúng có thể tự ngưng tụ hoặc liên kết chéo với sự có mặt hoặc không có mặt của chất xúc tác mà chúng có thể, tùy ý được liên kết chéo với tác nhân liên kết chéo silicon hữu cơ khác chứa hai hoặc nhiều nhóm Y mà chúng phản ứng với các nhóm X này. Các polyme thích hợp khác là các loại được mô tả trong WO2013/000478 và WO2013/000479.

Theo phương án khác, polyme hóa rắn được có thể là một hoặc nhiều polyme lai siloxan-acrylic. Polyme lai siloxan-acrylic không chứa các nhóm perfloropolyete. Tốt hơn nếu, chúng chứa ít hơn 10% theo khối lượng của flo, tốt hơn nếu ít hơn 1% theo khối lượng. Được ưu tiên nhất là các polyme hóa rắn được hoặc polyme mà không chứa lượng flo có thể phát hiện được.

Polyme hoặc Oligome chứa oxyalkylen được flo hóa:

Chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế chứa polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa bao gồm:

(a) một hoặc nhiều gốc được flo hóa có công thức:



trong đó

nếu có nhiều hơn một gốc được flo hóa, thì gốc được flo hóa có thể giống nhau hoặc khác nhau,

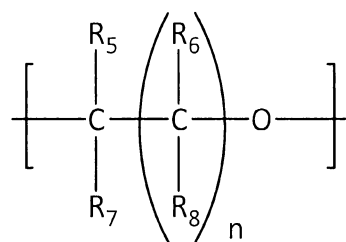
p có thể độc lập là 0 hoặc 1,

m có thể độc lập là số nguyên từ 0 đến 6, và

R_1 , R_2 , R_3 , và R_4 có thể độc lập là H; F; Cl; Br; nhóm alkyl mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng có 1 đến 16 nguyên tử cacbon tùy ý được thế bằng F; hoặc nhóm alkyloxyalkan mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng có 1 đến 16 nguyên tử cacbon tùy ý được thế bằng F;

và:

(b) trung bình từ 4 đến 100 gốc oxyalkylen có công thức:



trong đó

nếu có nhiều hơn một gốc oxyalkylen, gốc oxyalkylen có thể giống nhau hoặc khác nhau,

n có thể độc lập là số nguyên từ 0 đến 4, và

R_5 , R_6 , R_7 , và R_8 có thể độc lập là H hoặc nhóm C_1 - C_{16} alkyl mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng.

Để tránh mọi sự ngờ vực, thuật ngữ “gốc được flo hóa” được định nghĩa là cần chứa ít nhất một nguyên tử flo, tức là ít nhất một R_1 , R_2 , R_3 và R_4 trong gốc được flo hóa cần chứa nguyên tử flo (F).

Để tránh mọi sự ngờ vực, thuật ngữ “gốc được flo hóa”, “các gốc được flo hóa” “gốc oxyalkylen” và “các gốc oxyalkylen” được hiểu là có cấu trúc như được xác định trên đây và như được định nghĩa thêm dưới đây.

Việc xác định định tính số gốc được flo hóa và số gốc oxyalkylen trên polyme/oligome có thể được xác định bởi phân tích NMR thông thường (^{19}F -NMR, ^1H -NMR và ^{13}C -NMR), ví dụ như được nêu trong *Macromolecules* 1995, Vol 28, No 21, pages 7271-7275.

Tốt hơn nếu, có trung bình từ 4 đến 20 gốc oxyalkylen trong polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa.

Tốt hơn nếu, gốc oxyalkylen là các nhóm oxyetylen.

R_1 , R_2 , R_3 , và R_4 có thể độc lập là H; F; Cl; Br; nhóm alkyl mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng có 1 đến 16 nguyên tử cacbon tùy ý được thế bằng F; hoặc nhóm alkyloxyalkan mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng có 1 đến 16 nguyên tử cacbon tùy ý được thế bằng F.

Ví dụ minh họa cho các nhóm alkyl mạch thẳng có 1 đến 16 nguyên tử cacbon được thế bằng F bao gồm CF_3 , $-\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, và $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$.

Ví dụ minh họa cho các nhóm alkyloxyalkan mạch thẳng có 1 đến 16 nguyên tử cacbon tùy ý được thế bằng F bao gồm $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ hoặc $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$.

Ví dụ, R_1 , R_2 , R_3 , và R_4 có thể độc lập là bất kỳ một hoặc nhiều: F, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ hoặc $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, tốt hơn nếu là F và/hoặc $-\text{CF}_3$.

Tốt hơn nếu, R_5 , R_6 , R_7 , và R_8 độc lập là H hoặc $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, và tốt hơn nếu trong đó R_5 , R_6 , R_7 , và R_8 là H.

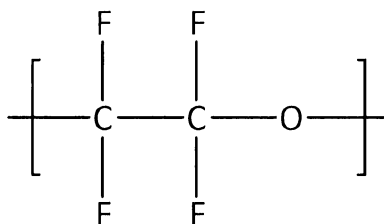
Các gốc được flo hóa và/hoặc gốc oxyalkylen ở các đầu cuối của polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có thể có tận cùng là hydro hoặc nhóm C_1 - C_{12} alkyl mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng như nhóm metyl, các nhóm phenyl hoặc axyl như các nhóm etanoyl. Các gốc được flo hóa và gốc oxyalkylen nằm ở đầu cuối của polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa tốt hơn nếu có đầu tận cùng là hydro hoặc nhóm alkyl, ví dụ, nhóm C_1 - C_{12} alkyl mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng, tốt hơn nếu là nhóm C_1 - C_6 alkyl, và tốt hơn nếu là H hoặc $-\text{CH}_3$ (nhóm metyl), các nhóm phenyl hoặc axyl, như các nhóm etanoyl. Các nhóm axyl tùy ý khác bao gồm metanoyl, etanoyl, propanoyl, benzoyl hoặc propenoyl. Các nhóm khác mà có thể kết thúc bởi các gốc được flo hóa và/hoặc gốc oxyalkylen bao gồm carboxyl, amin, amit, phosphat, epoxy, vinyl, acrylic, methacrylic, isoxyanat,

thiol, axit carboxylic, este của axit carboxylic, uretan, các nhóm chức este hoặc oxim hoặc các gốc được flo hóa như $-\text{CF}_3$.

Gốc oxyalkylen có đầu cuối là hydro hoặc nhóm alkyl, có thể được gọi ở đây là gốc oxyalkylen đầu cuối hydro hoặc gốc oxyalkylen đầu cuối alkyl. Gốc được flo hóa có đầu cuối là hydro hoặc nhóm alkyl, có thể được gọi ở đây là gốc được flo hóa đầu cuối hydro hoặc gốc được flo hóa đầu cuối alkyl.

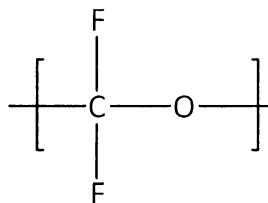
Ví dụ, polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có thể chứa:

(ai) một hoặc nhiều gốc được flo hóa có công thức:



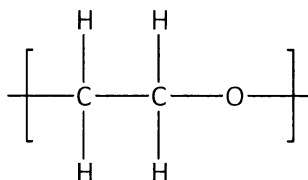
và/hoặc

(aii) một hoặc nhiều gốc được flo hóa có công thức:



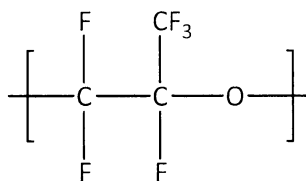
và

(b) trung bình từ 4 đến 100 gốc oxyalkylen trên polyme hoặc oligome có công thức:



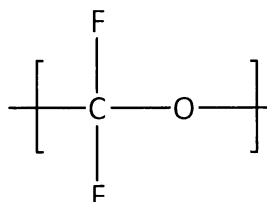
Ví dụ khác, polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có thể chứa:

(ai) một hoặc nhiều gốc được flo hóa có công thức:



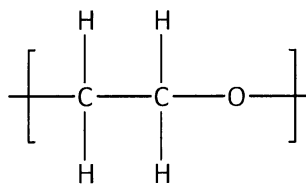
và/hoặc

(aii) một hoặc nhiều gốc được flo hóa có công thức:



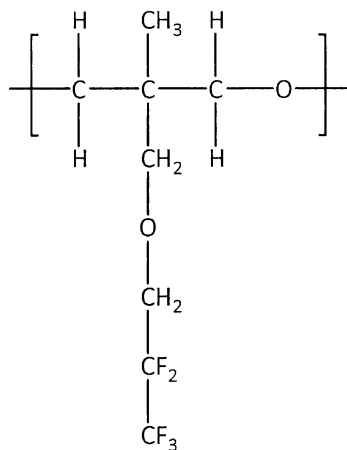
và

(b) trung bình từ 4 đến 100 gốc oxyalkylen trên polyme hoặc oligome có công thức:



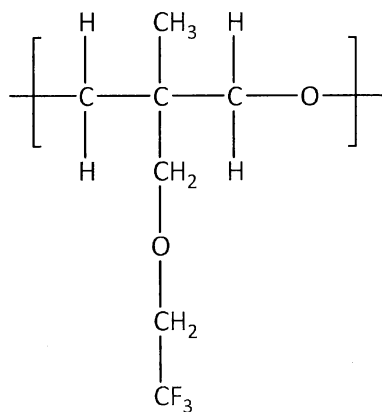
Ví dụ khác, polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có thể chứa:

(ai) một hoặc nhiều gốc được flo hóa có công thức:



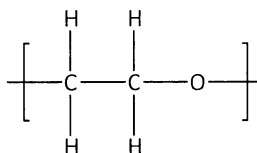
và/hoặc

(aii) một hoặc nhiều gốc được flo hóa có công thức:



và

(b) trung bình từ 4 đến 100 gốc oxyalkylen trên polyme hoặc oligome có công thức:



Polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có thể có số phân tử lượng trung bình (M_n) nằm trong khoảng từ 400 đến 40000. Tốt hơn nếu phân tử lượng trung bình (M_n) nằm trong khoảng từ 750 đến 10000.

Số phân tử lượng trung bình được xác định bởi phân tích Fluorine-19 NMR theo S. Turri và các đồng tác giả *Macromolecules*, 1995, 28, 7271-7275 và S. Turri và các đồng tác giả *Macromol. Chem. Phys.* 198 3215-3228 (1997).

Polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có thể có dạng lỏng hoặc rắn. Tốt hơn nếu polyme chứa oxyalkylen được flo hóa ở dạng lỏng có độ nhớt trong khoảng từ 10 và 1000000 mPa.s ở 25°C và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 50 và 100000 mPa.s ở 25°C, được đo theo phương pháp ASTM D4287 sử dụng nhớt kế dạng trụ hoặc đĩa.

Gốc oxyalkylen và các gốc được flo hóa có thể nằm ở vị trí là phần của khung polyme/oligome hoặc là các nhóm treo từ khung polyme/oligome.

Theo phương án được ưu tiên, polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có thể được xác định là co-polyme chủ yếu mạch thẳng có các chuỗi gồm các khối của một hoặc nhiều gốc được flo hóa và các khối của một hoặc nhiều gốc oxyalkylen, các khối được liên kết cùng với nhau theo kiểu gần như thẳng, như là xen

kẽ nhau hoặc ngẫu nhiên. Tốt hơn nếu các khối của gốc oxyalkylen chứa độc lập với mỗi nhóm khác, trung bình từ 2 đến 50 gốc oxyalkylen trên polyme hoặc oligome, tốt hơn nếu trung bình từ 2 đến 10 gốc oxyalkylen trên polyme hoặc oligome.

Ví dụ, tốt hơn nếu polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có dạng $OA-(F-OA)_n$, trong đó OA là khối gồm một hoặc nhiều gốc oxyalkylen và F là khối gồm một hoặc nhiều gốc được flo hóa. n là số nguyên, và tốt hơn nếu là 1. Tốt hơn nếu số phân tử lượng trung bình (M_n) của polyme/oligome nằm trong khoảng từ 400 đến 40000 (được xác định bằng cách sử dụng quang phổ Fluorine-19 NMR như nêu trên). Số trung bình các gốc oxyalkylen trong polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa là nằm trong khoảng từ 4 đến 100. Tốt hơn nếu, n là 1 và số trung bình của gốc oxyalkylen trong mỗi khối của gốc oxyalkylen độc lập thay đổi trong khoảng từ 2 đến 50, tốt hơn nếu từ 2 đến 10. Thích hợp là, nhóm OA có đầu cuối là hydro hoặc nhóm alkyl, ví dụ, nhóm C_1-C_{12} alkyl, tốt hơn nếu là nhóm C_1-C_6 alkyl.

Ví dụ khác, polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có dạng $F-(OA-F)_n$, trong đó OA là khối gồm một hoặc nhiều gốc oxyalkylen và F là khối gồm một hoặc nhiều gốc được flo hóa. n là số nguyên như 1. Tốt hơn nếu số phân tử lượng trung bình (M_n) của polyme/oligome nằm trong khoảng từ 400 đến 40000 (được xác định bằng cách sử dụng quang phổ Fluorine-19 NMR như nêu trên). Số trung bình của gốc oxyalkylen trong polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa nằm trong khoảng từ 4 đến 100. Tốt hơn nếu, n là 1 và số trung bình của gốc oxyalkylen trong mỗi khối của gốc oxyalkylen độc lập thay đổi trong khoảng từ 2 đến 50, tốt hơn nếu từ 2 đến 10. Thích hợp là, nhóm F có đầu cuối là hydro hoặc nhóm alkyl, ví dụ, nhóm C_1-C_{12} alkyl, tốt hơn nếu là nhóm C_1-C_6 alkyl.

Theo phương án thay thế, polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa là polyme có khung gồm một hoặc nhiều gốc được flo hóa có các khối gồm một hoặc nhiều gốc oxyalkylen được treo từ khung này.

Theo phương án khác, polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa là polyme có khung gồm trung bình từ 4 đến 100 gốc oxyalkylen có một hoặc nhiều khối gồm một hoặc nhiều gốc được flo hóa được treo từ khung này.

Tương tự, polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có thể là sự kết hợp của bất kỳ phương án nào được nêu trên đây. Ví dụ, polyme hoặc oligome chứa

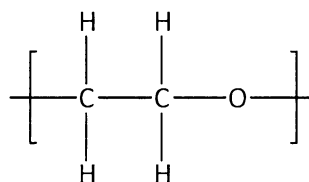
oxyalkylen được flo hóa có thể là copolyme chủ yếu thẳng có các mạch gồm các khối của một hoặc nhiều gốc được flo hóa và/hoặc các khối của một hoặc nhiều gốc oxyalkylen, các khối này được liên kết với nhau theo kiểu gần như thẳng, có các khối được treo từ đó gồm một hoặc nhiều gốc oxyalkylen và/hoặc một hoặc nhiều gốc được flo hóa.

Trong tất cả các phương án, số trung bình của gốc oxyalkylen trên polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa nằm trong khoảng từ 4 đến 100. Tốt hơn nếu, số trung bình của gốc oxyalkylen trong mỗi khối của gốc oxyalkylen thay đổi trong khoảng từ 2 đến 50, tốt hơn nếu từ 2 đến 10.

Trong tất cả các phương án, tốt hơn nếu số phân tử lượng trung bình (M_n) của polyme/oligome nằm trong khoảng từ 400 đến 40000.

Tốt hơn nếu gốc được flo hóa và/hoặc gốc oxyalkylen nằm ở các đầu cuối của polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có đầu cuối là hydro hoặc nhóm alkyl (ví dụ, nhóm methyl hoặc ethyl).

Gốc oxyalkylen trong polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa tốt hơn nếu là các nhóm oxyetylen có cấu trúc:



Có thể có trung bình từ 4 đến 100 nhóm oxyetylen trong polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa. Tốt hơn nếu, số trung bình của nhóm oxyetylen trong mỗi khối của nhóm oxyetylen thay đổi trong khoảng từ 2 đến 50, tốt hơn nếu từ 2 đến 10.

Theo phương án được ưu tiên, polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa là copolyme chủ yếu thẳng có các chuỗi gồm các khối gồm một hoặc nhiều gốc được flo hóa và các khối gồm một hoặc nhiều nhóm oxyetylen, các khối này được liên kết với nhau theo kiểu gần như thẳng, tức là xen kẽ hoặc ngẫu nhiên. Tốt hơn nếu các khối gồm nhóm oxyetylen chứa trung bình từ 2 đến 50 nhóm oxyetylen, tốt hơn nếu từ 2 đến 10 nhóm oxyetylen, độc lập với mỗi nhóm khác.

Ví dụ, polyme hoặc oligome chứa oxyetylen được flo hóa là copolyme đầu cuối oxyetylen có dạng $OE-(F-OE)_n$, trong đó OE là khối gồm một hoặc nhiều nhóm oxyetylen và F là khối gồm một hoặc nhiều gốc được flo hóa. n là số nguyên, và tốt hơn nếu là 1. Số phân tử lượng trung bình (M_n) của polyme/oligome tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 400 đến 40000. Số trung bình của nhóm oxyetylen trên polyme hoặc oligome chứa oxyetylen được flo hóa thay đổi trong khoảng từ 4 đến 100, tốt hơn nếu từ 4 đến 20. Tốt hơn nếu, n là 1 và số trung bình của nhóm oxyetylen trong mỗi khối gồm các nhóm oxyetylen thay đổi trong khoảng từ 2 đến 50, tốt hơn nếu từ 2 đến 10.

Thích hợp là, các nhóm OE có đầu tận cùng là hydro hoặc nhóm alkyl (ví dụ, methyl hoặc nhóm etyl).

Theo một phương án, chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế có thể chứa một hoặc nhiều, hoặc hai hoặc nhiều polyme hoặc oligome chứa oxyetylen được flo hóa.

Theo phương án khác, chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế có thể chứa một hoặc nhiều, hoặc hai hoặc nhiều polyme hoặc oligome chứa alkyl hoặc alkoxy được flo hóa dạng lỏng như được mô tả trong WO02/074870.

Ví dụ về polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa mà có thể được sử dụng trong chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế là: Flolink[®] E10-6, Flolink[®] 5144X và Flolink[®] 5147X (Solvay Speciality Polymes) và PolyFox[™] PF-651 và Polyfox[™] PF-652 (Omnova Solutions Inc). Ví dụ khác về polyme hoặc oligome chứa oxyetylen được flo hóa thích hợp được mô tả in WO2004/035656 và EP1553123.

Hiện nay, người ta biết rằng polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa không phản ứng hóa học thành các polyme hóa rắn được và không tham gia vào bất kỳ phản ứng liên kết chéo nào.

Các chất độn:

Chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế cũng bao gồm các chất độn. Ví dụ về các chất độn mà có thể được sử dụng trong chế phẩm sơn theo sáng chế là bari sunphat, canxi sunphat, canxi cacbonat, các silic oxit hoặc silicat (như bột tac, fenspat, và cao lanh) bao gồm silic oxit tỏa nhiệt, bentonit và các loại đất sét khác, và các nhựa silicon rắn, chúng thường là các polysiloxan mạch phân nhánh, ngưng tụ, như nhựa silicon chức các đơn vị Q có công thức $SiO_{4/2}$ và các đơn vị M có công thức $R^m_3SiO_{1/2}$,

trong đó các nhóm thế R''' được chọn từ các nhóm alkyl có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon và tỷ lệ giữa các đơn vị M và các đơn vị Q nằm trong khoảng từ 0,4:1 đến 1:1. Một số chất độn như silic oxit hun khói có thể có tác dụng tạo hiện tượng sol-gel thuận nghịch đến chế phẩm phủ. Tỷ lệ các chất độn có thể nằm trong khoảng từ 0 đến 25% theo khối lượng, tính trên tổng khối lượng của chế phẩm phủ, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0 đến 10% theo khối lượng và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0 đến 5% theo khối lượng.

Các chất màu:

Chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế cũng có thể chứa các chất màu.

Ví dụ về các chất màu bao gồm oxit sắt đen, oxit sắt đỏ, vàng, oxit sắt, titan dioxit, kẽm oxit, cacbon đen, graphit, đỏ molybđat, vàng molybđat, kẽm sunfit, antimon oxit, natri nhôm sunfosilicat, các quinacridon, phthaloxyanin xanh biển, phthaloxyanin xanh lá cây, indanthron xanh biển, coban nhôm oxit, carbazoldioxazin, crôm oxit, isoindolin da cam, bis-axetoaxeto-tolidiol, benzimidazolone, quinaphthalon vàng, isoindolin vàng, tetrachloroisoindolinon, và vàng quinophthalon, các vật liệu vẩy kim loại (ví dụ, vẩy nhôm) hoặc các chất được gọi là các chất màu màng chắn hoặc các chất màu chống ăn mòn như bụi kẽm hoặc hợp kim kẽm hoặc các chất được gọi là các chất màu bôi trơn như graphit, molybđên disunfit, vonfam disunphit hoặc boron nitrit.

Các chất màu là oxit sắt đen, oxit sắt đỏ, oxit sắt vàng, natri nhôm sunfosilicat và titan dioxit.

Tỷ lệ của chất màu có thể là nằm trong khoảng từ 0 đến 25% theo khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm phủ, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0 đến 15% theo khối lượng.

Các chất xúc tác:

Chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế cũng có thể chứa chất xúc tác. Ví dụ về các chất xúc tác mà có thể được sử dụng bao gồm các hợp chất kim loại chuyển tiếp, các muối kim loại và các phức chất kim loại hữu cơ của các kim loại khác nhau, như thiếc, sắt, chì, bari, coban, kẽm, antimon, catmi, mangan, crôm, niken, nhôm, gali, germani và zirconi. Tốt hơn nếu các muối là muối của các axit carboxylic mạch

dài và/hoặc các chelat hoặc các muối kim loại hữu cơ. Ví dụ về các chất xúc tác thích hợp bao gồm, ví dụ, dibutyltin dilaurat, dibutyltin dioctoat, dibutyltin diacetat, dibutyltin 2-ethylhexanoat, dibutyltin di neodecanoat, dibutyltin dimetoxit, dibutyltin dibenzoat, dibutyltin axetoaxetonat, dibutyltin axetylaxetonat, dibutyltin alkylaxetoaxetonat, dioctyltin dilaurat, dioctyltin dioctoat, dioctyltin diacetat, dioctyltin 2-ethylhexanoat, dioctyltin di neodecanoat, dioctyltin dimetoxit, dioctyltin dibenzoat, dioctyltin axetoaxetonat, dioctyltin axetylaxetonat, dioctyltin alkylaxetoaxetonat, dimetyltin dibutytrat, dimetyltin bisneodecanoat, dimetyltin dineodecanoat, thiếc naphthenat, thiếc butytrat, thiếc oleat, thiếc caprylat, thiếc octanoat, thiếc stearat, thiếc octoat, sắt stearat, sắt 2-ethylhexanoat, chì octoat, chì 2-ethylhexanoat, coban-2-ethylhexanoat, coban naphthenat, mangan 2-ethylhexanoat, kẽm 2-ethylhexanoat, kẽm naphthenat, kẽm stearat, kim loại triflat, trietyl thiếc tartrat, stannous octoat, carbomethoxyphenyl kẽm trisubetat, isobutyl thiếc trixeroat.

Ví dụ khác về các chất xúc tác thích hợp bao gồm các hợp chất bitmut hữu cơ, như bitmut 2-ethylhexanoat, bitmut octanoat và bitmut neodecanoat.

Ví dụ khác về các chất xúc tác thích hợp bao gồm các hợp chất titan hữu cơ, zirconi hữu cơ và hafni hữu cơ và các titanat và zirconat este như, titan naphthenat, zirconi naphthenat, tetrabutyl titanat, tetrakis(2-ethylhexyl)titanat, trietanolamin titanat, tetra(isopropenyloxy)-titanat, titan tetrabutanolat, titan tetrapropanolat, titan tetraisopropanolat, tetrabutyl zirconat, tetrakis(2-ethylhexyl) zirconat, triethanolamin zirconat, tetra(isopropenyloxy)-zirconat, zirconi tetrabutanolat, zirconi tetrapropanolat, zirconi tetraisopropanolat và các titanat được tạo chelat như diisopropyl bis(axetylaxetonyl)titanat, diisopropyl bis(etylaxetoaxetonyl)titanat và diisopropoxytitan bis(etylaxetoaxetat), và các chất tương tự.

Ví dụ khác về các chất xúc tác thích hợp bao gồm các amin như laurylamin, các amin bậc ba như trietylamin, tetrametyletylenđiamin, pentametyldietylentriamin và 1,4-etylenpiperazin hoặc các hợp chất amoni bậc bốn như tetrametylamoni hydroxit.

Ví dụ khác về các chất xúc tác thích hợp bao gồm các chất xúc tác nền guanidin như 1 butyl-2,3-dicyclohexyl-1-metyl guanidin.

Ví dụ khác về các chất xúc tác thích hợp bao gồm các phosphat hữu cơ như bis(2-ethyl-hexyl) hydro phosphat, axit (trimetylsilyl)octylphosphonic axit octylphosphonic, bis(trimetylsilyl)octylphosphat và axit (2-ethyl-hexyl) hydro phosphonic.

Chất xúc tác có thể thay thế là chất xúc tác axit Lewis, ví dụ BF_3 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , ZnBr_2 hoặc boron, nhôm, gali, các hợp chất indi hoặc tali có nhóm thơm hóa trị một có ít nhất một thành phần cho electron hoặc nhóm như $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$ hoặc $-\text{CN}$, hoặc được thế bằng ít nhất hai nguyên tử halogen.

Hơn nữa, chất xúc tác có thể chứa axit hữu cơ được halogen hóa mà có ít nhất một nhóm thế halogen trên nguyên tử cacbon mà nó nằm ở vị trí a so với nhóm axit và/hoặc ít nhất một nguyên tử halogen trên nguyên tử cacbon mà nó nằm ở vị trí b so với nhóm axit, hoặc chất dẫn xuất có thể thủy phân để tạo thành axit như vậy trong các điều kiện của phản ứng ngưng tụ. Tương tự, chất xúc tác có thể như được mô tả trong tài liệu bất kỳ: EP1254192, WO2001/49774, US 2004/006190, WO2007/122325A1, WO2008/132196, WO2008/055985A1, WO2009/106717A2, WO2009/106718A2, WO2009/106719A1, WO2009/106720A1, WO2009/106721A1, WO2009/106722A1, WO2009/106723A1, WO2009/106724A1, WO2009/103894A1, WO2009/118307A1, WO2009/133084A1, WO2009/133085A1, WO2009/156608A2, WO2009/156609A2, WO2012/130861A1 và WO2013/013111.

Tốt hơn nếu chất xúc tác có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5% theo khối lượng tính theo tổng khối lượng của chế phẩm phủ.

Chất liên kết chéo:

Chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế cũng có thể chứa chất liên kết chéo.

Nếu polyme hóa rắn được chỉ chứa hai nhóm chức phản ứng, ví dụ, các nhóm silanol, có thể cần sử dụng thêm chất phản ứng bổ sung như chất liên kết chéo.

Chất liên kết chéo tùy chọn theo sáng chế có thể là alkoxy silan như, methyltrimetoxysilan, tetraetoxysilan, vinyltris(metyletyloximo)silan, methyltris(metyletyloximo)silan, vinyltrimetoxysilan, methyltrimetoxysilan, [(xyclohexylamino)metyl]triethoxysilan, N,N-dibutylaminomethyltriethoxysilan hoặc vinyltriisopropen

oxysilan cũng như là các sản phẩm thủy phân-ngưng tụ của chúng. Các chất liên kết chéo tương tự có thể như được mô tả trong WO99/33927.

Chất liên kết chéo được ưu tiên là orthosilicat, ví dụ, chất liên kết chéo có thể là tetraethylorthosilicat.

Tốt hơn nếu chất liên kết chéo có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 10% theo khối lượng tính theo tổng khối lượng của chế phẩm phủ.

Hỗn hợp của các chất liên kết chéo khác nhau cũng có thể được sử dụng.

Dung môi:

Chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế cũng có thể chứa dung môi.

Các dung môi thích hợp bao gồm các hydrocacbon béo, vòng béo hoặc thơm, các rượu, các keton, các este, và các hỗn hợp của các chất này. Ví dụ về các dung môi thích hợp là cồn trắng, xyclohexan, toluen, xylen và dung môi naphtha, các este như metoxypropylaxetat, n-butyl axetat và 2-etoxyetylaxetat; octametyltrisiloxan, và các hỗn hợp của chúng.

Để giảm thiểu việc sử dụng dung môi trên cơ sở môi trường, có lợi nếu sử dụng dung dịch đặc tới mức có thể mà nó tương thích với kỹ thuật được áp dụng theo sáng chế. Các dung môi, nếu có, thường chiếm 5 đến 50% theo khối lượng tính theo tổng khối lượng của chế phẩm phủ. Hàm lượng chất rắn có thể được xác định theo phương pháp ASTM D2697.

Các chất kháng khuẩn:

Một ưu điểm của chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế là các chế phẩm có đặc tính chống bám bẩn rất tốt mà không sử dụng các chất kháng khuẩn. Theo một phương án theo sáng chế, chế phẩm sơn không chứa hoặc hầu như không chứa chất kháng khuẩn.

Theo cách khác, để cải thiện thêm khả năng chống bám bẩn, có thể thêm chất kháng khuẩn trong chế phẩm phủ. Theo phương án thay thế, chế phẩm chống bám bẩn theo sáng chế có thể chứa một hoặc nhiều chất kháng khuẩn.

Chất kháng khuẩn có thể là một hoặc nhiều chất kháng khuẩn vô cơ, hữu cơ kim loại, kim loại-hữu cơ hoặc chất kháng khuẩn hữu cơ đối với sinh vật thủy sinh

như các sinh vật sống ở biển hoặc nước ngọt. Ví dụ về các chất kháng khuẩn vô cơ bao gồm các muối đồng như oxit đồng, đồng thioxyanat, các hợp kim đồng thiếc, đồng cacbonat, đồng clorua, các hợp kim đồng niken, và các muối bạc như bạc clorua hoặc nitrat; các chất kháng khuẩn hữu cơ kim loại và kim loại-hữu cơ bao gồm kẽm pyrrithion (muối kẽm của 2-pyridinethiol-1-oxit), đồng pyrrithion, bis (N-xyclohexyl-diazeni dioxy) đồng, kẽm etylen-bis(dithiocacbammat) (ví dụ, zineb), kẽm dimetyl dithiocacbammat (ziram), và mangan etylen-bis(dithiocacbammat) tạo phức với muối kẽm (ví dụ, mancozeb); và các chất kháng khuẩn hữu cơ bao gồm formaldehit, dodexylguanidin monohydroclorua, thiabendazol, các N-trihalometyl thiophthalimit, các trihalometyl thiosulphamit, các N-aryl maleimit như N-(2,4,6-triclophenyl) maleimit, 3-(3,4-diclophenyl)-1,1-dimetylurea (diuron), 2,3,5,6-tetraclo-4-(metylsulphonyl) pyridin, 2-metylthio-4-butylamino-6-xyclopopylamino-s-triazin, 3-benzo[b]thien-yl-5,6-dihydro-1,4,2-oxathiazin 4-oxit, 4,5-diclo-2-(n-octyl)-3(2H)-isothiazolon, 2,4,5,6-tetracloisophthalonitril, tolylfluanid, diclofluanid, diiodometyl-p-tosylsulphon, capsciacin, N-xyclopropyl-N'-(1,1-dimetyletyl)-6-(metylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin, 3-iodo-2-propynylbutyl carbamat, medetomidin, 1,4-dithiaanthraquinon-2,3-dicarbonitril (dithianon), các boran như pyridin triphenylboran, dẫn xuất 2-trihalogenometyl-3-halogeno-4-xyano pyrol được thế ở vị trí 5 và tùy ý ở vị trí 1, như 2-(p-clophenyl)-3-xyano-4-bromo-5-triflometyl pyrol (tralopyril), và furanon, như 3-butyl-5-(dibromometyliden)-2(5H)-furanon, và các hỗn hợp của chúng, các lacton vòng lớn như các avermectin, ví dụ, avermectin B1, ivermectin, doramectin, abamectin, amamectin và selamectin, và các muối amoni bậc bốn như didexyldimetylamoni clorua và alkyldimetylbenzylamoni clorua.

Theo các phương án khác, chất kháng khuẩn được bao nang, hấp phụ hoặc liên kết từ giá đỡ toàn bộ hoặc một phần.

Nếu chế phẩm chống bám bẩn chứa chất kháng khuẩn, có nghĩa là chất kháng khuẩn có mặt trong lớp nền của lớp sơn đã hóa rắn (có nghĩa là nó được trộn trong chế phẩm sơn trước khi hóa rắn).

Chất phụ gia:

Chế phẩm chống bám bẩn tùy ý theo sáng chế cũng có thể chứa các chất phụ gia khác đã biết là có tác dụng chống bám bẩn không diệt sinh vật như các polysiloxan

hữu cơ không phản ứng; ví dụ, polydimethylsiloxan, methylphenyl polysiloxan hoặc polysiloxan được cải biến ưa nước như được mô tả trong EP0885938 và WO2011/076856; các organosiloxan chức carboxyl như được mô tả trong WO2008/132195; các dầu hỏa hoặc lanolin và các chất dẫn xuất lanolin và sterol (các sterol) khác và/hoặc chất dẫn xuất sterol (các chất dẫn xuất sterol) như được mô tả trong đơn sáng chế quốc tế PCT/EP2012/065920, và các hỗn hợp của chúng.

Ứng dụng:

Chế phẩm sơn cũng có thể được ứng dụng bởi các kỹ thuật thông thường, như dùng chổi phủ, sơn bằng con lăn, hoặc phun (không có khí và có khí trợ giúp). Để đạt được sự bám dính hoàn toàn với vật nền, tốt hơn nếu chế phẩm sơn chống bám bẩn được sơn lên vật nền đã được sơn lót. Lớp sơn lót có thể là hệ sơn lót thông thường/hệ sơn bịt lỗ hổng. Thu được kết quả tốt khi sử dụng sơn lót bao gồm polyme chức acrylic siloxy, dung môi, chất tạo hiện tượng sol-gel thuận nghịch, chất độn, và tùy ý, chất hút ẩm, đặc biệt là sự bám dính. Sơn lót như vậy được mô tả trong WO99/33927. Cũng có thể sử dụng chế phẩm sơn theo sáng chế trên vật nền chứa lớp sơn chống bám bẩn lâu năm. Trước khi chế phẩm sơn theo sáng chế được sơn lên lớp sơn lâu năm, lớp sơn cũ này được làm sạch bằng cách rửa nước áp lực cao để loại bỏ chất bám bẩn. Sơn lót được mô tả trong WO99/33927 có thể được sử dụng làm sơn liên kết giữa lớp sơn lâu năm và chế phẩm sơn theo sáng chế.

Tùy ý, sơn lót có thể chứa các chất tăng cường bám dính như được mô tả trong WO2010/18164.

Tùy ý, sơn lót có thể chứa chất kháng khuẩn như được mô tả trong WO2012/175459.

Sau khi sơn được hóa rắn, nó có thể được ngâm ngay lập tức và tạo sự bảo vệ chống bám bẩn và giải phóng chất bám bẩn ngay. Như nêu trên, chế phẩm sơn theo sáng chế có tính chất chống bám bẩn và giải phóng chất bám bẩn rất tốt. Điều này làm các chế phẩm sơn theo sáng chế rất thích hợp để sử dụng làm sơn chống bám bẩn hoặc sơn giải phóng chất bám bẩn để sử dụng trong hàng hải. Sơn có thể được sử dụng cho các kết cấu động và tĩnh, như thân tàu, phao, dàn khoan, thiết bị xướng đóng tàu, dàn khoan dầu và/hoặc khí ga, đường ống vận chuyển, bảo quản và xử lý dầu và khí ga, thiết bị nuôi cấy sinh vật biển, lưới và lồng, các thiết bị sinh năng lượng như

tua bin gió xa bờ và các thiết bị năng lượng thủy triều và sóng, các đầu nạp nước lạnh trong các thiết bị điện và trạm điện và ống dẫn mà chúng ngập trong nước và các thùng, ống dẫn và đường ống được sử dụng để dự trữ và vận chuyển nước. Sơn có thể được sử dụng trên vật nền bất kỳ mà được sử dụng cho các cấu trúc này, như kim loại, bê tông, gỗ hoặc nhựa cốt sợi.

Vấn đề khác:

Theo phương án khác, sáng chế đề cập đến vật nền hoặc vật nền được sơn bằng chế phẩm chống bám bẩn như được mô tả ở đây.

Phương án khác theo sáng chế là phương pháp ngăn ngừa sự bám bẩn trên vật nền trong môi trường nước bằng cách sử dụng chế phẩm chống bám bẩn cho vật nền, làm chế phẩm chống bám bẩn hóa rắn/cứng lại để tạo lớp sơn trên vật nền, và sau đó để vật nền đã sơn trong môi trường nước. Để tránh mọi sự ngờ vực, môi trường nước trong ngữ cảnh theo sáng chế là môi trường trong đó sự bám bẩn bởi các sinh vật thủy sinh nước mặn và nước ngọt như tảo silic, màng sinh học nhầy xanh lá cây và tảo nâu, con hàu, con trai, và các loài tương tự bám vào.

Phương án khác theo sáng chế là việc sử dụng chế phẩm chống bám bẩn như được mô tả và yêu cầu bảo hộ ở đây để hạn chế sự bám bẩn trên vật nền trong môi trường nước.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được làm sáng tỏ khi tham khảo các ví dụ sau.

Ví dụ 1-7:

Bảy chế phẩm sơn khác nhau được chuẩn bị bằng cách trộn các hợp phần được nêu trong Bảng 1.

	VÍ DỤ						
	1*	2*	3*	4*	5	6	7
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)

Polyme silosan hữu cơ đầu cuối hydroxy (7)	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Silic oxit vô định hình (8)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Chất hút ẩm Zeolite (9)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Titan dioxit (10)	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Oxit sắt đen (11)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Orthosilicat (12)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Xylen (13)	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7
Diocetyl tin dilaurat (14)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2,4-Pentandion (15)	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Polyme được flo hóa (1)		5,2					
Polyme được flo hóa (2)			5,2				
Polyme được flo hóa (3)				5,2			
Polyme được flo hóa (4)					5,2		
Polyme được flo hóa (5)						5,2	
Polyme được flo hóa (6)							5,2

Bảng 1

* Ví dụ 1-4 là các ví dụ so sánh.

Chế phẩm trong Ví dụ 1 không chứa polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa.

Chế phẩm trong Ví dụ 2 và Ví dụ 3 chứa polyme hoặc oligome được flo hóa, tuy nhiên polyme hoặc oligome được flo hóa không chứa gốc oxyalkylen. Các ví dụ so sánh này nằm trong các ví dụ về polyme hoặc oligome được flo hóa (các polyme hoặc oligomer) nêu trong WO02/074870.

Chế phẩm trong Ví dụ 4 bao gồm polyme hoặc oligome được flo hóa, polyme hoặc oligome được flo hóa chứa trung bình là 3 nhóm oxyetylen trên polyme/oligome.

(1) Flolink[®] D10-H (Solvay Speciality Polymes). (không chứa gốc oxyalkylen; Độ nhớt ở 25°C = 108 mPa.s)

(2) PolyFox[™] AT-1035 (Omnova Solutions Inc). (Không chứa gốc oxyalkylen; Độ nhớt ở 25°C = 13,674 mPa.s)

(3) Flolink[®] E10-H (Solvay Speciality Polymes). (Chứa trung bình là 3 gốc oxyalkylen trên polyme. Nhóm oxyetylen nằm ở các đầu cuối của các polyme; Độ nhớt ở 25°C = 144 mPa.s)

(4) Flolink[®] E10-6 (Solvay Speciality Polymes). (Chứa trung bình là 9 nhóm oxyetylen trên polyme. Nhóm oxyetylen nằm ở các đầu cuối của các polyme; Độ nhớt ở 25°C = 443 mPa.s)

(5) Flolink[®] 5147X (Solvay Speciality Polymes). (Chứa trung bình là 13 nhóm oxyetylen trên polyme. Nhóm oxyetylen nằm ở các đầu cuối của các polyme; Độ nhớt ở 25°C = 629 mPa.s)

(6) Polyfox[™] PF-652 (Omnova Solutions Inc). (Chứa trung bình là 16 gốc oxyalkylen trên polyme. Nhóm oxyetylen nằm ở các đầu cuối của các polyme; Độ nhớt ở 25°C = 6,214 mPa.s)

(7) Dow Corning[®] 3-0213 Polyme (Dow Corning) (Độ nhớt ở 25°C = 3,678 mPa.s)

(8) Aerosil[®] R972 (Evonik)

(9) Molsiv[™] 5A-AP (OMYA)

(10) Tioxit[®] TR92 (Huntsman)

(11) Bayferrox[®] 318M (Lanxess)

(12) Wacker[®] TES 40 (Wacker-Chemie)

(13) Xylen (Total)

(14) Tib Kat[®] 216 (Tib Chemicals)

(15) Camdate[™] PLE (Camida)

Thử nghiệm chống bám bẩn (1)- Changi, Singapore

Các chế phẩm sơn ví dụ được sơn bằng chổi lên các vật nền bằng gỗ đã được lót bằng sơn lót thích hợp. Vật nền đã sơn được nhúng trong môi trường nước trong đó biết chắc là sẽ bị bám bẩn bởi sinh vật thủy sinh (Changi, Singapore). Vật nền đã sơn được đánh giá sau 44 tuần ngâm, và mức độ bám bẩn được ghi lại là phần trăm bám bẩn. Kết quả của thử nghiệm được nêu trong Bảng 2.

	Tổng độ bám bẩn (%)
Ví dụ 1	95
Ví dụ 2	93
Ví dụ 4	93
Ví dụ 5	78
Ví dụ 6	81

Bảng 2

Sau 44 tuần, vật nền trong Ví dụ 5 và Ví dụ 6 có độ bám bẩn thấp hơn so với Ví dụ 1, Ví dụ 2 và Ví dụ 4. Việc ít bị bám bẩn hơn trong các Ví dụ 5 và 6, chứng tỏ sự cải thiện về khả năng chống bám bẩn so với các chế phẩm được mô tả trong WO02/074870.

Thử nghiệm chống bám bẩn (2)- Changi, Singapore

Trong thử nghiệm riêng, các chế phẩm sơn ví dụ được sơn bằng chổi lên vật nền bằng gỗ được lót bằng sơn lót thích hợp. Vật nền đã sơn được nhúng trong môi trường nước trong đó biết rõ là sẽ bị bám bẩn bởi sinh vật thủy sinh (Changi, Singapore). Vật nền đã sơn được đánh giá sau 35 tuần ngâm, và mức độ bám bẩn

được ghi lại là phần trăm độ bám bẩn. Các kết quả thử nghiệm được nêu trong Bảng 3.

	Tổng độ bám bẩn (%)
Ví dụ 3	83
Ví dụ 4	74
Ví dụ 7	68

Bảng 3

Sau 35 tuần, vật nền của Ví dụ 7 có độ bám bẩn thấp hơn so với Ví dụ 3 và Ví dụ 4. Việc ít bị bám bẩn hơn trong Ví dụ 7 chứng tỏ sự cải thiện về khả năng chống bám bẩn so với các chế phẩm được mô tả trong WO02/074870.

Thử nghiệm giải phóng chất bám bẩn (1)- Buồng nước tuần hoàn

Các chế phẩm sơn ví dụ được sơn bằng chổi lên vật nền bằng thủy tinh đã lót bằng sơn lót thích hợp. Vật nền đã sơn được nhúng trong buồng nước tuần hoàn trong đó nước và các điều kiện của môi trường được kiểm soát sao cho các màng sinh học dễ bám bẩn dưới biển có khả năng phát triển. Sau khoảng thời gian 80 ngày, vật nền bị bám bẩn được đặt trong thùng có dòng nước chảy. Tốc độ dòng nước trong thùng tăng lên từ 0 đến 1,5m/s và sau đó, đến 2,6m/s. Mức độ bám bẩn của vật nền đã sơn được ghi lại và tính toán % chất bám bẩn bị loại bỏ. Kết quả của thử nghiệm được nêu trong Bảng 4.

	% chất bám bẩn được loại bỏ ở	
	1,5 (m/s)	2,6 (m/s)
Ví dụ 1	0	81
Ví dụ 2	57	94

Ví dụ 4	82	98
Ví dụ 5	92	100
Ví dụ 6	88	100

Bảng 4

Khi tốc độ dòng tăng, một số chất bám bản bị loại bỏ. Chất bám bản được loại bỏ trong Ví dụ 5 và Ví dụ 6 nhiều hơn trong các Ví dụ 1, Ví dụ 2 và Ví dụ 4. Việc loại bỏ nhiều chất bám bản hơn trong Ví dụ 5 và Ví dụ 6 chứng tỏ sự cải thiện về tính chất giải phóng chất bám bản so với các sơn được mô tả trong WO02/074870.

Thử nghiệm giải phóng chất bám bản (2)- Buồng nước tuần hoàn

Trong thử nghiệm riêng, các chế phẩm sơn ví dụ được sơn bằng chổi lên vật nền bằng thủy tinh được lót bằng sơn lót thích hợp. Vật nền đã sơn được nhúng trong buồng nước tuần hoàn trong đó các điều kiện của nước và môi trường được kiểm soát sao cho các màng sinh vật dễ bám bản dưới biển có thể phát triển. Sau khoảng thời gian 7 ngày, các vật nền đã bị bám bản được đặt trong thùng có dòng nước chảy. Tốc độ của dòng nước trong thùng được tăng lên từ 0 đến 1,5m/s và sau đó đến 2,6m/s. Mức độ bám bản của vật nền đã sơn được ghi lại và tính toán % bám bản. Các kết quả của thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 5.

	% chất bám bản được loại ra ở	
	1,5 (m/s)	2,6 (m/s)
Ví dụ 3	19	46
Ví dụ 4	10	38
Ví dụ 7	35	65

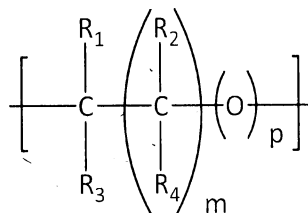
Bảng 5

Khi tốc độ dòng tăng, một số chất bám bản được loại bỏ. Chất bám bản bị loại bỏ bởi chế phẩm trong Ví dụ 7 nhiều hơn so với Ví dụ 3 và Ví dụ 4. Việc loại bỏ nhiều chất bám bản bởi chế phẩm trong ví dụ 7 chứng tỏ tính chất giải phóng chất bám bản được cải thiện so với các sơn được mô tả trong WO02/074870.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm chống bám bẩn bao gồm polyme hóa rắn được và polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa, trong đó polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa bao gồm:

(a) một hoặc nhiều gốc được flo hóa có công thức:



trong đó:

nếu có nhiều hơn một gốc được flo hóa, gốc được flo hóa có thể giống nhau hoặc khác nhau,

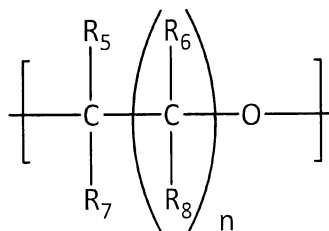
p có thể độc lập là 0 hoặc 1,

m có thể độc lập là số nguyên từ 0 đến 6, và

R_1 , R_2 , R_3 , và R_4 có thể độc lập là H; F; Cl; Br; nhóm alkyl mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng có 1 đến 16 nguyên tử cacbon tùy ý được thế bằng F; hoặc nhóm alkyloxyalkan mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng có 1 đến 16 nguyên tử cacbon tùy ý được thế bằng F;

và:

(b) trung bình từ 4 đến 100 gốc oxyalkylen trên polyme hoặc oligome, có công thức:



trong đó:

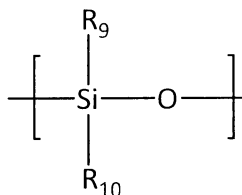
nếu có nhiều hơn một gốc oxyalkylen, gốc oxyalkylen có thể giống nhau hoặc khác nhau,

n có thể độc lập là số nguyên từ 0 đến 4, và

R_5 , R_6 , R_7 , và R_8 có thể độc lập là H hoặc nhóm C_1 - C_{16} alkyl mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng.

2. Chế phẩm chống bám bẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó gốc oxyalkylen là nhóm oxyetylen.
3. Chế phẩm chống bám bẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có dạng $OA-(F-OA)_n$, trong đó OA là khối gồm một hoặc nhiều gốc oxyalkylen và F là khối gồm một hoặc nhiều gốc được flo hóa và n là số nguyên.
4. Chế phẩm chống bám bẩn theo điểm 3, trong đó n là 1 và số gốc oxyalkylen trung bình trong mỗi khối gồm các gốc oxyalkylen độc lập là nằm trong khoảng từ 2 đến 50, tốt hơn là từ 2 đến 10.
5. Chế phẩm chống bám bẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó khối lượng phân tử trung bình số (M_n) của polyme/oligome nằm trong khoảng từ 400 đến 40000.
6. Chế phẩm chống bám bẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó gốc được flo hóa và/hoặc gốc oxyalkylen ở các đầu cuối của polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có tận cùng là hydro hoặc nhóm C_1 - C_{12} alkyl mạch thẳng, mạch phân nhánh hoặc mạch vòng như nhóm metyl, phenyl hoặc các nhóm axyl như các nhóm etanoyl.
7. Chế phẩm chống bám bẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó R_1 , R_2 , R_3 , và R_4 độc lập là bất kỳ một hoặc nhiều gốc được chọn từ nhóm bao gồm: F, - CF_3 , - $CH_2OCH_2CF_3$ hoặc - $CH_2OCH_2CF_2CF_3$, tốt hơn là F và/hoặc - CF_3 .
8. Chế phẩm chống bám bẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó R_5 , R_6 , R_7 , và R_8 độc lập là -H, - CH_3 hoặc - CH_2CH_3 , tốt hơn nếu trong đó R_5 , R_6 , R_7 , và R_8 là -H.
9. Chế phẩm chống bám bẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme hoặc oligome chứa oxyalkylen được flo hóa có dạng lỏng, tốt hơn nếu có độ nhớt nằm trong khoảng từ 10 đến 1000000 mPa.s ở 25°C.

10. Chế phẩm chống bám bẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme hóa rắn được là một hoặc hỗn hợp của polyme chứa silosan hữu cơ (các polyme) chứa đơn vị lặp có công thức:



trong đó R₉ và R₁₀ độc lập được chọn từ hydro, alkyl, aryl, aralkyl, hoặc nhóm vinyl.

11. Chế phẩm chống bám bẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme hóa rắn được không chứa các nhóm perfloropolyete.

12. Chế phẩm chống bám bẩn theo điểm 11, trong đó R₉ và R₁₀ độc lập được chọn từ metyl và phenyl, tốt hơn là cả R₉ và R₁₀ đều là metyl.

13. Chế phẩm chống bám bẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, ngoài ra chế phẩm này còn chứa chất kháng khuẩn.

14. Phương pháp ngăn ngừa sự bám bẩn trên vật nền trong môi trường nước, phương pháp này bao gồm sơn chế phẩm chống bám bẩn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1-13 lên vật nền, để chế phẩm chống bám bẩn hóa rắn để tạo lớp sơn trên vật nền, và sau đó đặt vật nền đã sơn trong môi trường nước.

15. Vật nền được sơn bằng chế phẩm chống bám bẩn được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1-13.