



(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)



1-0025449

(51)⁷ C09D 143/04; C09K 3/00; C09D 7/12; (13) B
C08F 230/08; C09D 5/16

(21) 1-2015-03386

(22) 16/04/2014

(86) PCT/JP2014/060831 16/04/2014

(87) WO 2014/175140 30/10/2014

(30) 2013-091623 24/04/2013 JP

(45) 25/09/2020 390

(43) 25/03/2016 336A

(73) Nitto Kasei Co., Ltd. (JP)

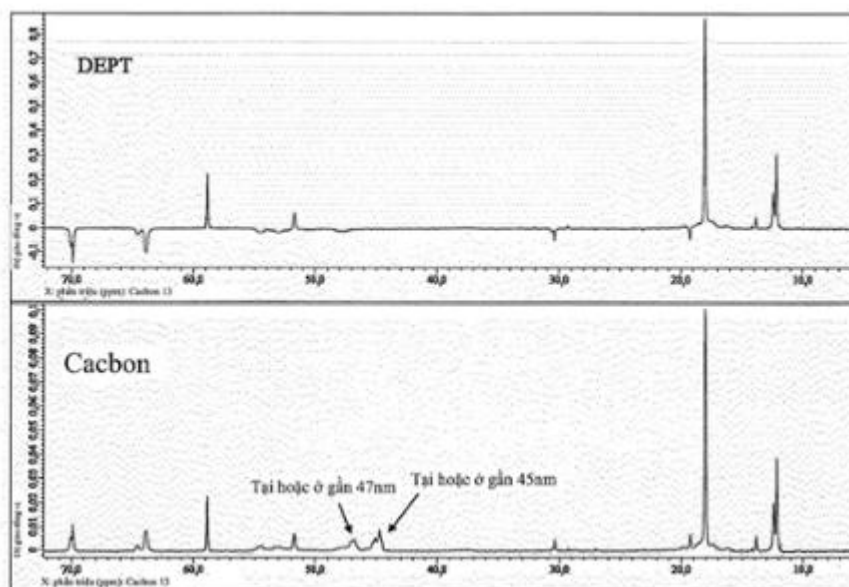
17-14, Nishiawaji 3-chome, Higashiyodogawa-ku, Osaka-shi, Osaka 5330031, Japan

(72) Hidenori WAKU (JP).

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) CHẾ PHẨM PHỦ CHỐNG BẨN, COPOLYME DÙNG CHO CHẾ PHẨM PHỦ CHỐNG BẨN VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT COPOLYME NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến copolyme dùng cho chế phẩm phủ, chế phẩm phủ, phương pháp sản xuất copolyme này và vật dụng được phủ trên bề mặt của nó màng phủ chống bẩn. Trong đó, copolyme trong chế phẩm phủ chống bẩn dùng để tạo ra màng phủ chống bẩn thân thiện với môi trường. Chế phẩm phủ chống bẩn này tạo cho màng phủ có khả năng chịu nước tăng lên và có thể duy trì đặc tính hoà tan, và chức năng chống vật bám ổn định của màng phủ, mà không gây ra các khuyết điểm của màng phủ như vết nứt, trong khoảng thời gian dài ngâm trong nước biển. Một hướng khác của sáng chế là đề cập đến copolyme dùng cho chế phẩm phủ chống bẩn, copolyme này bao gồm copolyme (A) có, ở mạch nhánh, nhóm có công thức hoá học (1), và có ở tận cùng, ít nhất một nhóm có công thức hoá học (2) hoặc một nhóm có công thức hoá học (3).



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm phủ chống bám, copolyme dùng cho chế phẩm phủ chống bám và phương pháp sản xuất chế phẩm và/hoặc copolyme này, cũng như đề cập tới vật dụng được phủ có trên bề mặt của nó màng phủ chống vật bám được tạo ra từ chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các sinh vật dưới nước bám vào các công trình, tàu thuyền như con hà (*Balanus*), giun ống, con trai, *Bugula neritina*, hải tiêu, tảo lục, rau diếp biển, cũng như các bùn bẩn bám chặt vào tàu (đặc biệt là đáy tàu), vào các công cụ đánh cá như lưới đánh cá và các phụ kiện của lưới đánh cá, cũng như vào các công trình kiến trúc ngập trong nước biển, như các máng dẫn nước của nhà máy điện, dẫn đến hoạt động bất thường, bề ngoài bị hư hỏng và các vấn đề khác của tàu thuyền, v.v..

Bởi vì copolyme hữu cơ chứa thiếc thông thường đã bị cấm sử dụng, nên các copolyme chứa nhóm tri-silyl hữu cơ có độc tính thấp và thân thiện với môi trường đã được nghiên cứu và được sử dụng trong các chế phẩm phủ chống bám (xem tài liệu sáng chế 1).

Các copolyme này thường được sản xuất bằng cách trùng hợp có sử dụng chất khơi mào sự trùng hợp thông dụng, ví dụ như t-butylperoxy-2-etyl hexanoat hoặc AIBN, v.v.. Các copolyme có khối lượng phân tử trung bình (M_w) là 10000 đến 100000 thường được sử dụng.

Copolyme tri-silyl este hữu cơ được sản xuất bằng cách trùng hợp có sử dụng chất khơi mào sự trùng hợp thông dụng nêu trên có thể được sử dụng trong chế phẩm phủ chống bám. Trong trường hợp này, lớp màng phủ chống vật bám được tạo ra bằng chế phẩm phủ chống bám tan trong nước biển với tốc độ không đổi trong giai đoạn ban đầu. Tuy nhiên, tốc độ hoà tan của lớp màng phủ này sẽ tăng dần. Sau một thời gian dài, tốc độ hoà tan của lớp màng phủ sẽ trở nên quá lớn. Thật không may là điều này gây khó khăn cho việc thiết kế chế tạo vật liệu làm màng phủ. Do đó, sáng chế đề xuất vật liệu tạo màng phủ chống vật bám có đặc tính hoà tan ổn định lâu dài của lớp màng

phủ nhờ sử dụng nhựa thông, dẫn xuất của nhựa thông hoặc muối kim loại của nó, ngoài copolyme chứa nhóm tri-silyl hữu cơ este (xem tài liệu sáng chế 2).

Mặc dù vật liệu tạo màng phủ chống vật bám có thể tạo ra đặc tính hoà tan ổn định lâu dài của lớp màng phủ, song các nhược điểm như sự rạn nứt ở lớp màng phủ vẫn xảy ra sau khi bị ngâm một thời gian dài trong nước biển. Đặc biệt, sẽ thấy rõ vấn đề này, nếu sử dụng copolyme khối lượng phân tử thấp.

Nói chung, cho đến nay, dung dịch chứa copolyme dùng trong chế phẩm phủ chống bẩn thường được sản xuất bằng thiết bị phản ứng theo mẻ; thiết bị này gồm bình phản ứng bằng thép không gỉ, áo bọc ngoài, ống ruột gà đặt trong lòng thiết bị, bộ ngưng tụ, thiết bị trộn, v.v.. Trong thiết bị phản ứng theo mẻ này, nhiệt độ được khống chế bởi tác nhân làm lạnh chảy qua vỏ bọc ngoài và ống ruột gà nằm bên trong. Khi việc sản xuất copolyme được thực hiện lặp đi lặp lại liên tục, thì vật liệu gel hình thành từ copolyme không tan trong dung môi sẽ bám vào bình phản ứng và tích đọng lại trong đó. Do vấn đề này mà khi sản xuất copolyme, phải mất thêm công sức và thời gian để rửa phần bên trong bình phản ứng. Do vậy, tồn tại một vấn đề quan trọng là năng suất copolyme. Hơn nữa, khó mà kiểm soát được sự sinh nhiệt trong quá trình trùng hợp, bởi vì vật liệu gel bám vào ống ruột gà nằm trong thiết bị dẫn đến giảm khả năng làm lạnh.

Về phương pháp rửa vật liệu gel hình thành từ copolyme, bám vào bên trong bình phản ứng, đã có phương pháp rửa thiết bị phản ứng theo mẻ bằng áp suất cao và dung dịch kiềm có nồng độ cao (từ 15% đến 30% khối lượng) (xem tài liệu sáng chế 3). Tuy nhiên, do kiềm có nồng độ cao được cho tiếp xúc với bình phản ứng bằng thép không gỉ ở nhiệt độ cao và áp suất cao, nên bình phản ứng bị ăn mòn và các nguyên tử kim loại bị lẫn vào dung dịch copolyme, và do đó, dung dịch copolyme trở nên có màu. Ngoài ra, còn có vấn đề là, do bình phản ứng được rửa liên tục, nên bình phản ứng bị hư hỏng và thời hạn sử dụng của nó bị giảm đi.

Ngoài ra, về phương pháp rửa vật liệu gel hình thành từ copolyme acrylic nhiệt dẻo, đã biết phương pháp rửa bình phản ứng bằng thép không gỉ sử dụng dung dịch rửa nền nước chứa hydroxit của kim loại kiềm (từ 1% đến dưới 15% khối lượng), và ít nhất một rượu một lần (từ 3% đến 50% hoặc dưới 50% khối lượng; số nguyên tử cacbon là 2 hoặc 3) (xem tài liệu sáng chế 4). Tuy nhiên, phương pháp này mặc dù được tiến hành ở các điều kiện êm dịu, như ở áp suất thường, nhưng vẫn chưa đem lại

một giải pháp đầy đủ cho các vấn đề gặp phải. Và lại, trong phương pháp đó vẫn phải có bước rửa vật liệu gel tạo thành. Do đó, phương pháp vẫn không làm tăng được năng suất copolyme.

Tiếp theo, về phương pháp ức chế sự tự tạo thành vật liệu gel, đã biết tài liệu bộc lộ bình phản ứng theo mẻ có trang bị thiết bị làm lạnh tuần hoàn bên ngoài (xem tài liệu sáng chế 5). Mặc dù vật liệu gel không được tạo ra, chẳng hạn như trên ống ruột gà nằm trong lòng bình phản ứng, song vật liệu gel vẫn được tạo ra trong thiết bị làm lạnh tuần hoàn bên ngoài. Do đó, vẫn cần phải rửa. Giải pháp này cũng vẫn không làm tăng được năng suất copolyme.

Như được trình bày trên đây, không may là, copolyme được sản xuất bằng cách trùng hợp có sử dụng chất khơi mào trùng hợp thông dụng như t-butylperoxy-2-ethyl hexanoat hoặc AIBN, làm cho lớp màng phủ có phẩm chất kém, ví dụ như các khuyết điểm (chẳng hạn như các vết nứt) sau một khoảng thời gian nhất định ngâm trong nước biển. Ngoài ra, do phẩm chất kém của lớp màng phủ, không thể duy trì được đặc tính hoà tan và chức năng chống vật bám ổn định lâu dài của lớp màng phủ. Hơn nữa, còn có vấn đề khác nữa về sản xuất copolyme, ví dụ như năng suất kém do sự hình thành vật liệu gel.

Danh sách các tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP-A-Hei 7-102193

Tài liệu sáng chế 2: JP-A-Hei 10-30071

Tài liệu sáng chế 3: JP-A-2001-96248

Tài liệu sáng chế 4: JP-A-2012-5952

Tài liệu sáng chế 5: JP-B-3941027

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Mục đích của sáng chế là đề xuất copolyme dùng trong chế phẩm phủ chống bẩn dùng để tạo ra lớp màng phủ chống vật bám thân thiện với môi trường. Chế phẩm phủ chống bẩn này đem lại cho màng phủ khả năng chịu nước tăng và giúp cho màng phủ có thể giữ được đặc tính hoà tan và chức năng chống vật bám ổn định, mà không tạo ra các khuyết điểm của màng phủ như vết nứt, trong quá trình sử dụng lâu dài trong nước biển. Ngoài ra, một mục đích khác của sáng chế là đề xuất phương pháp

hiệu quả để sản xuất copolyme nêu trên.

Giải quyết vấn đề

Một hướng của sáng chế đề xuất copolyme dùng cho chế phẩm phủ chống bẩn, copolyme này chứa copolyme (A) có, ở mạch nhánh, nhóm có công thức hoá học (1), và có ở tận cùng, ít nhất một nhóm có công thức hoá học (2) hoặc một nhóm có công thức hoá học (3). Các công thức hoá học (1) đến (3) được nêu dưới đây.

Tác giả sáng chế chỉ ra các vấn đề về việc nghiên cứu chế phẩm phủ chống bẩn rằng có thể duy trì đặc tính hoà tan và chức năng chống vật bám ổn định của màng phủ mà không tạo ra các khuyết điểm của màng phủ như vết nứt, trong quá trình sử dụng lâu dài trong nước biển. Tác giả sáng chế đã xem xét các vấn đề khác nhau và đã phát hiện thấy rằng, việc sử dụng copolyme nêu trên giúp đạt được khả năng chịu nước tốt hơn đáng kể của màng phủ trong. Ngoài ra, về chế phẩm phủ chống bẩn chứa copolyme này, thì không chỉ màng phủ có độ bền ban đầu (giai đoạn trước khi ngâm trong nước biển) tăng lên, mà còn không có các khuyết điểm (chẳng hạn như vết nứt) xuất hiện ở màng phủ chống vật bám sau khi ngâm trong nước biển một khoảng thời gian nhất định. Đã đạt được các kết quả đáng ngạc nhiên như vậy.

Còn đáng ngạc nhiên hơn nữa là, không hình thành vật liệu gel, chẳng hạn như trong bình phản ứng trong quá trình sản xuất copolyme (A) nêu trên. Điều này giúp có thể sản xuất hiệu quả copolyme (A) mà không cần thêm bước rửa.

Các hiệu quả có lợi của sáng chế

Sáng chế đề xuất copolyme dùng cho chế phẩm phủ chống bẩn được sử dụng để tạo ra màng phủ chống vật bám thân thiện với môi trường. Chế phẩm phủ chống bẩn này giúp cho màng phủ có khả năng chịu nước tăng lên và có thể duy trì đặc tính hoà tan và chức năng chống vật bám ổn định của màng phủ mà không gây ra các khuyết điểm của màng phủ như vết nứt, trong quá trình sử dụng lâu dài trong nước biển. Ngoài ra, không có vật liệu gel hình thành, chẳng hạn như trong bình phản ứng. Tóm lại, sáng chế đề xuất phương pháp có hiệu quả để sản xuất copolyme nêu trên.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1: Các FIG.1a và FIG.1b, mỗi FIG này thể hiện phổ NMR của copolyme nêu trong Ví dụ sản xuất 1. FIG.1a thể hiện phổ ^{13}C -DEPT135". FIG.1b thể hiện phổ ^{13}C -xung đơn, có khử tương tác ^1H ".

FIG.2: FIG.2 là hình phóng đại vùng phổ giữa 43nm và 49nm trong các FIG.1a

và FIG.1b.

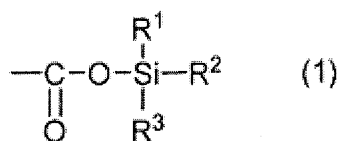
Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được giải thích một cách chi tiết.

Copolymer (A)

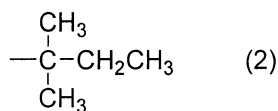
Copolymer (A) theo sáng chế này ở mạch nhánh có một nhóm có công thức hoá học (1), và ở tận cùng, ít nhất, có một nhóm có công thức hoá học (2) và một nhóm có công thức hoá học (3). Ưu tiên, copolymer (A) ở tận cùng có cả nhóm có công thức hoá học (2) và nhóm có công thức hoá học (3), nhưng ở tận cùng cũng có thể có một trong hai nhóm.

Công thức hoá học (1):

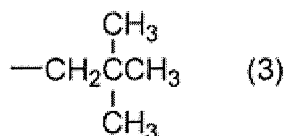


trong đó R^1 , R^2 và R^3 là giống nhau hoặc khác nhau và mỗi nhóm là nhóm C_{3-6} alkyl phân nhánh ở vị trí α hoặc là nhóm phenyl.

Công thức hoá học (2):



Công thức hoá học (3)



Các ví dụ về nhóm C_{3-6} alkyl phân nhánh ở vị trí α bao gồm nhóm isopropyl, nhóm s-butyl, nhóm t-butyl, nhóm 1-ethylpropyl, nhóm 1-methylbutyl, nhóm 1-methylpentyl, nhóm 1,1-dimethylpropyl, nhóm 1,1-dimethylbutyl và nhóm hexyl.

Đặc biệt, sáng chế có khả năng tạo ra màng phủ chống vật bám không có khả năng tạo ra khuyết điểm cho màng phủ và có khả năng chịu nước rất tốt, bằng cách lựa chọn các nhóm cụ thể cho R^1 , R^2 và R^3 . Trên quan điểm như vậy, thì R^1 , R^2 và R^3 sẽ là giống nhau hoặc khác nhau, và được ưu tiên mỗi nhóm đó sẽ là nhóm isopropyl, nhóm s-butyl, nhóm t-butyl hoặc nhóm phenyl, và được ưu tiên hơn là nhóm isopropyl.

Tổng hợp copolymer (A)

Có thể sản xuất copolyme (A), ví dụ bằng cách trùng hợp hỗn hợp gồm monome (a) và monome (b) được nêu dưới đây nhờ sử dụng chất khơi mào sự trùng hợp 1,1,3,3-tetrametylbutylperoxy-2-etyl hexanoat hoặc 1,1,3,3-tetrametylbutylperoxy-neodecanoat. Có thể điều chỉnh khối lượng phân tử của copolyme A bằng cách lựa chọn một lượng thích hợp chất khơi mào sự trùng hợp được sử dụng. Nếu cần thì có thể sử dụng một tác nhân chuyển mạch, v.v..

Monome (a):

Monome (a) là monome không bão hòa etylen có chứa nhóm có công thức hoá học (1) nêu trên.

Các ví dụ về monome (a) bao gồm triisopropylsilyl metacrylat, tri-s-butylsilyl metacrylat, triphenylsilyl metacrylat, diisopropyl-s-butylsilyl metacrylat, diisopropyl-t-butylsilyl metacrylat, diisopropylhexylsilyl metacrylat, diisopropyl-phenylsilyl metacrylat, isopropyl-di-s-butylsilyl metacrylat, isopropylđiphenylsilyl metacrylat, điphenylhexylsilyl metacrylat, t-butylđiphenylsilyl metacrylat, bis(triisopropylsilyl) maleat, metyl triisopropylsilyl maleat, etyl triisopropylsilyl maleat, n-butyl triisopropylsilyl maleat, isobutyl triisopropylsilyl maleat, t-butyl triisopropylsilyl maleat, n-pentyl triisopropylsilyl maleat, isopentyl triisopropylsilyl maleat, 2-ethylhexyl triisopropylsilyl maleat, xyclohexyl triisopropylsilyl maleat, bis(triisopropylsilyl) fumarat, metyl triisopropylsilyl fumarat, etyl triisopropylsilyl fumarat, n-butyl triisopropylsilyl fumarat, isobutyl triisopropylsilyl fumarat, n-pentyl triisopropylsilyl fumarat, isopentyl triisopropylsilyl fumarat, 2-ethylhexyl triisopropylsilyl fumarat và xyclohexyl triisopropylsilyl fumarat.

Đặc biệt, dựa trên quan điểm cho rằng các khuyết điểm của màng phủ là không thể xảy ra và có thể sản xuất được màng phủ chống vật bám có khả năng chịu nước vượt trội, được ưu tiên là, triisopropylsilyl metacrylat, tri-s-butylsilyl metacrylat, t-butylđiphenylsilyl metacrylat và isopentyl triisopropylsilyl maleat được sử dụng. Được ưu tiên hơn, là triisopropylsilyl metacrylat và isopentyl triisopropylsilyl maleat. Các monome không bão hòa etylen (a) này được sử dụng riêng từng monome hoặc được sử dụng kết hợp với nhau.

Monome (b):

Monome (b) là monome không bão hòa etylen có thể đồng trùng hợp với monome (a). Các ví dụ về monome (b) bao gồm: các este metacrylic như metyl

metacrylat, etyl metacrylat, n-butyl metacrylat, i-butyl metacrylat, t-butyl metacrylat, 2-ethylhexyl metacrylat, lauryl metacrylat, 2-metoxetyl acrylat, 2-metoxypopyl acrylat, 4-metoxylbutyl acrylat, 2-etoxetyl metacrylat, etylen glycol-monometyl metacrylat, propylenglycol-monometyl metacrylat, 2-hydroxetyl metacrylat, 2-hydroxypopyl metacrylat, đimetylaminetyl metacrylat, đietylaminetyl metacrylat, benzyl metacrylat, phenyl metacrylat và chất tương tự; các hợp chất có chứa nhóm vinyl như vinyl clorua, vinyliden clorua, metacrylonitril, vinyl axetat, butylvinyl ete, laurylvinyl ete, n-vinyl pyrrolidon và chất tương tự; các hợp chất thơm như styren, vinyl toluen, α -metyl styren và chất tương tự; các hợp chất maleic như đimetyl maleat, đietyl maleat và chất tương tự. Đặc biệt, trong số các hợp chất nêu trên, được ưu tiên là các este metacrylic; được ưu tiên hơn, là metyl metacrylat, etyl metacrylat, n-butyl metacrylat, i-butyl metacrylat, 2-ethylhexyl metacrylat và 2-metoxetyl acrylat. Các monome (b) nêu ở các ví dụ trên có thể được sử dụng riêng từng monome hoặc được sử dụng kết hợp với nhau làm thành phần monome của copolyme (A).

Tốt hơn nữa, hàm lượng monome (a) trong hỗn hợp đã nêu nằm trong khoảng từ 20 đến 70% tính theo khối lượng, và tốt hơn nữa nếu, nằm trong khoảng từ 20 đến 60% tính theo khối lượng. Nếu hàm lượng của monome (a) nằm trong khoảng từ 20 đến 70% tính theo khối lượng, thì màng phủ tạo thành nhờ sử dụng chế phẩm đó để tạo màng phủ chống vật bám có thể sẽ có đặc tính hoà tan ổn định và có thể duy trì được khả năng chống vật bám trong một khoảng thời gian dài.

Thông thường, copolyme được sản xuất ra có sử dụng chất khơi mào sự trùng hợp khác có khối lượng phân tử trung bình (M_w) chủ yếu là từ 10000 đến 100000. Copolyme (A) được sản xuất ra khi sử dụng 1,1,3,3-tetrametyl-butylperoxy-2-etyl hexanoat hoặc 1,1,3,3-tetrametylbutylperoxy neodecanoat làm chất khơi mào sự trùng hợp có khối lượng phân tử trung bình (M_w) có thể là thấp hơn, chủ yếu là từ 3000 đến 100000 và còn hơn nữa là từ 3000 đến 70000. Nếu M_w là từ 3000 đến 100000, thì các màng phủ sẽ không dễ vỡ và có tốc độ hoà tan thích hợp, cho nên tác dụng chống vật bám mong muốn đạt hiệu quả. Nếu copolyme đó có khối lượng phân tử trung bình (M_w) từ 3000 đến 12000, thì độ nhớt của chế phẩm phủ chống bẩn có thể được làm giảm đi một cách thích hợp sao cho lượng dung môi được sử dụng có thể được làm giảm đi một cách có hiệu quả vào lúc sử dụng chế phẩm đó làm vật liệu tạo lớp phủ. Một ví dụ về phương pháp xác định M_w là phương pháp sắc ký thẩm qua gel (GPC).

Copolymer A có thể là bất kỳ copolymer nào trong số copolymer có trình tự monome ngẫu nhiên, copolymer có trình tự monome luân phiên xen kẽ, copolymer có trình tự monome lặp đi lặp lại theo đoạn và copolymer khối, xét theo tương quan giữa monome (a) và monome (b). Ví dụ, có thể sản xuất copolymer A bằng cách trùng hợp monome (a) và monome (b) với sự có mặt của chất khơi mào sự trùng hợp 1,1,3,3-tetrametylbutylperoxy-2-etyl hexanoat hoặc 1,1,3,3-tetrametyl butylperoxy neodecanoat. Nếu một chất khơi mào sự trùng hợp như thế được sử dụng, thì đầu tận cùng của mạch polymer tạo ra sẽ có nhóm có công thức hoá học (2) và/hoặc công thức hoá học (3).

Các ví dụ về các phương pháp trùng hợp là trùng hợp dung dịch, trùng hợp khối, trùng hợp nhũ tương và trùng hợp huyền phù. Trong các phương pháp đó, trùng hợp dung dịch là phương pháp được ưa chuộng hơn, bởi vì phương pháp này cho phép tổng hợp copolymer A một cách dễ dàng và chuẩn xác.

Trong phản ứng trùng hợp, có thể thêm dung môi hữu cơ vào hỗn hợp phản ứng, nếu cần. Các ví dụ về dung môi hữu cơ bao gồm: các dung môi trên cơ sở hydrocarbon thơm (chẳng hạn như xylen, toluen); các dung môi trên cơ sở hydrocarbon béo (chẳng hạn như hexan, heptan); các dung môi trên cơ sở este (chẳng hạn như etyl axetat, butyl axetat, isobutyl axetat, metoxypropyl axetat); các dung môi trên cơ sở alcol (chẳng hạn như isopropyl alcol, butyl alcol); các dung môi trên cơ sở ete (chẳng hạn như dioxan, dietyl ete, đibutyl ete); và các dung môi trên cơ sở xeton (chẳng hạn như metyl etyl xeton, metyl isobutyl xeton). Trong số các dung môi này, các dung môi trên cơ sở hydrocarbon thơm được ưa chuộng hơn và xylen được ưa chuộng đặc biệt. Có thể sử dụng riêng từng dung môi trong các dung môi này hoặc sử dụng chúng kết hợp với nhau.

Nhiệt độ tiến hành phản ứng trùng hợp này thường là từ 70 đến 140°C và ưu tiên là từ 80 đến 120°C. Thời gian cần thiết để tiến hành phản ứng trùng hợp có thể được lựa chọn cho thích hợp, tùy thuộc vào nhiệt độ phản ứng và các yếu tố khác, và thường là khoảng từ 4 đến 8 giờ. Tốt hơn nếu, phản ứng trùng hợp này được tiến hành trong môi trường khí trơ (chẳng hạn như khí nitơ, khí argon).

Hàm lượng copolymer (A) trong chế phẩm theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể và thường là từ 2 đến 50% tính theo khối lượng; tốt hơn nếu là từ 4 đến 25% tính theo khối lượng, xét theo hàm lượng chất rắn của chế phẩm theo sáng chế. Nếu hàm

lượng của copolyme (A) là từ 4 đến 25% tính theo khối lượng, thì có thu đạt được tốc độ hoà tan và các đặc tính thích hợp của màng phủ trong nước biển. Ngoài ra, việc làm mới ổn định lâu dài của bề mặt có thể được giữ vững và có thể đạt được tác dụng chống vật bám mong muốn, hữu hiệu. Hơn nữa, màng phủ đó có thể có tính năng phủ phủ lại bề mặt vượt trội.

Nếu cần thiết, chế phẩm phủ chống bám theo sáng chế còn có thể chứa thêm tác nhân chống vật bám, chất điều biến sự giải phóng chất từ màng phủ, tác nhân dẻo hoá và/hoặc một nhựa khác, v.v., ngoài copolyme (A). Việc bổ sung thêm các tác nhân này có thể cải thiện hiệu quả chống vật bám.

Tác nhân chống vật bám

Không có giới hạn về các tác nhân chống vật bám, miễn là các tác nhân này có tác dụng tiêu diệt hoặc tách loại các sinh vật bám dính trong nước ra khỏi bề mặt bị bám. Các ví dụ về tác nhân chống vật bám có thể gồm các tác nhân chống vật bám vô cơ hoặc hữu cơ.

Ví dụ về tác nhân chống vật bám vô cơ bao gồm đồng (I) oxit, đồng thioxyanat (tên gọi phổ biến là đồng rođanua), hợp kim đồng-niken và bột đồng. Trong số các vật liệu này, đồng (I) oxit và đồng rođanua được đặc biệt ưu tiên.

Ví dụ về tác nhân chống vật bám chất hữu cơ bao gồm các hợp chất cơ-đồng như đồng 2-mercaptopyridin-N-oxit (tên gọi phổ biến là đồng pyrithion) và hợp chất tương tự; các hợp chất cơ-kẽm như kẽm 2-mercaptopyridin-N-oxit (tên gọi phổ biến là kẽm pyrithion), kẽm etylen bis(đithiocacamat) (tên gọi phổ biến là zineb), kẽm bis(đimetylđithiocacamat) (tên gọi phổ biến là ziram), hai kẽm bis(đimetylđithiocacamat)etylen-bis(đithiocacamat) (tên gọi phổ biến là polycacamat) và chất tương tự; các hợp chất cơ-bo như pyridin-triphenylboran, 4-isopropylpyridyl-diphenylmetyl boran, 4-phenyl pyridyl-diphenyl boran, triphenylboron-octadexyl amin, triphenyl[3-(2-ethylhexyloxy)propylamin]bo và chất tương tự; các hợp chất maleimit như 2,4,6-tricloromaleimit, N-(2,6-dietylphenyl)-2,3-đicloromaleimit và chất tương tự; 4,5-đicloro-2-n-octyl-3- isothiazolon (tên gọi phổ biến là Sea-Nine 211), 3,4-điclorophenyl-N,N- dimetylure (tên gọi phổ biến là diuron), 2-metylthio-4-t-butylamino- xyclopropylamino-s-triazin (tên gọi phổ biến là Irgarol 1051), 2,4,5,6-tetracloro- isophthalonitril (tên gọi phổ biến là clorothalonil), N-đicloroflorometyl-thio-N', N'-dimetyl-N-p-tolylsulfamit (tên gọi phổ biến là

tolyfluanit), N-diclorometyl- thio-N',N'-dimetyl-N-phenylsulfamid (tên gọi phổ biến là diclofluanit), 2-(4-thiazolyl)benzimidazol (tên gọi phổ biến là thiabendazol), 3-(benzo[b]thien- 2-yl)-5,6-dihydro-1,4,2-oxathiazin-4-oxit (tên gọi phổ biến là betoxazin), 2-(p-clorophenyl)-3-xyano-4-bromo-5-triflorometyl pyrrol (tên gọi phổ biến là ECONEA 028) v.v.. Trong các hợp chất này, đặc biệt được ưu tiên là kẽm pyrrithion, đồng pyrrithion, pyridin-triphenylboran, 4-isopropylpyridyldiphenylmetyl boran, betoxazin, zineb, Sea-Nine 211 và Irgarol 1051. Các hợp chất được ưu tiên hơn nữa là: đồng pyrrithion, kẽm pyrrithion, pyridin-triphenylboran và betoxazin.

Để làm tác nhân chống vật bám, được ưu tiên là đồng (I) oxit, đồng rođanua, kẽm pyrrithion, đồng pyrrithion, pyridin-triphenylboran, 4-isopropyl pyridyldiphenylmetyl boran, betoxazin, zineb, Sea-Nine 211, Irgarol 1051, tolylfluanit và diclofluanit. Được ưu tiên hơn, là các hợp chất: đồng (I) oxit, đồng pyrrithion, kẽm pyrrithion, pyridin-triphenylboran và Sea-Nine 211.

Có thể sử dụng riêng từng tác nhân trong các tác nhân chống vật bám này hoặc sử dụng chúng kết hợp với nhau.

Hàm lượng của tác nhân chống vật bám trong chế phẩm theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể và thường là từ 0,1 đến 75% tính theo khối lượng; tốt hơn nếu từ 1 đến 60% tính theo khối lượng, xét theo hàm lượng chất rắn của hỗn hợp theo sáng chế. Nếu hàm lượng của tác nhân chống vật bám dưới 0,1% tính theo khối lượng, thì không đủ khả năng chống vật bám. Nếu hàm lượng của tác nhân chống vật bám trên 75% tính theo khối lượng, thì màng phủ thu được dễ vỡ và độ bám dính của màng phủ vào đối tượng được tạo màng phủ sẽ rất kém, do đó màng phủ này sẽ không thể hiện đủ chức năng làm màng phủ chống vật bám.

Chất điều biến sự giải phóng chất từ màng phủ

Ví dụ về chất điều biến sự giải phóng chất từ màng phủ là nhựa thông, dẫn xuất của nhựa thông và muối kim loại của nó, axit monocacboxylic và muối của nó, nhựa chứa hydrocarbon vòng béo.

Ví dụ về nhựa thông bao gồm colophan, gồm nhựa thông và nhựa thông thu từ gỗ góc thông đã đốn. Ví dụ về dẫn xuất của nhựa thông bao gồm nhựa thông đã được hydro hoá, nhựa thông đã qua phản ứng dị phân, nhựa thông đã cho phản ứng với axit maleic, nhựa thông đã formyl hoá và nhựa thông đã qua phản ứng trùng hợp hoá. Sản phẩm phản ứng của hợp chất kim loại với nhựa thông có thể được sử dụng dưới dạng

muối kim loại của axit trong nhựa thông hoặc muối kim loại của dẫn xuất nhựa thông. Ví dụ về muối kim loại của axit trong nhựa thông bao gồm muối kẽm (hoặc đồng) của gom nhựa thông, muối kẽm (hoặc đồng) của nhựa thông thu từ gỗ gốc thông đã đốn và muối kẽm (hoặc đồng) của axit trong colophan. Ví dụ về muối kim loại của dẫn xuất nhựa thông là muối kẽm (hoặc đồng) của axit trong nhựa thông đã được hydro hoá, muối kẽm (hoặc đồng) của axit trong nhựa thông đã qua phản ứng dị phân, muối kẽm (hoặc đồng) của nhựa thông đã cho phản ứng với axit maleic, muối kẽm (hoặc đồng) của nhựa thông đã formyl hoá và muối kẽm (hoặc đồng) của nhựa thông đã qua phản ứng trùng hợp hoá.

Ví dụ về axit monocarboxylic bao gồm các axit béo chứa từ 5 đến 30 nguyên tử cacbon trong phân tử, axit béo tổng hợp hoá học và axit naphtenic. Ví dụ về muối của axit monocarboxylic bao gồm các muối đồng, các muối kẽm, các muối magie và các muối canxi.

Ví dụ về nhựa chứa hydrocarbon vòng béo có thể mua trên thị trường là Quintone 1500, 1525L và 1700 (là tên các sản phẩm do công ty ZEON sản xuất).

Để tạo cho chế phẩm theo sáng chế tính chất rửa giải dễ dàng một cách thích hợp, thì tốt hơn, chế phẩm này, ít nhất, có chứa một thành phần được chọn từ nhóm gồm nhựa thông, dẫn xuất của nhựa thông và muối kim loại của nó làm chất điều biến sự giải phóng chất từ màng phủ. Để cải thiện sức bền chống rạn nứt và khả năng chịu nước, thì tốt hơn nữa, chế phẩm này có chứa muối đồng hoặc muối kẽm của nhựa thông, hoặc muối đồng hay muối kẽm của dẫn xuất nhựa thông.

Hàm lượng của chất điều biến sự giải phóng chất từ màng phủ trong chế phẩm theo sáng chế thường là từ 1 đến 400 phần tính theo khối lượng và ưu tiên là từ 5 đến 350 phần tính theo khối lượng so với 100 phần tính theo khối lượng của copolyme (A). Nếu chất điều biến sự giải phóng chất từ màng phủ chiếm dưới 1 phần tính theo khối lượng, thì không thể thu được tác dụng ngăn ngừa sự bám dính của các sinh vật bám dính trong nước, đặc biệt là trong thời gian neo đậu.

Chất dẻo hóa

Bằng cách thêm chất dẻo hoá vào chế phẩm phủ chống bẩn theo sáng chế, có thể cải thiện được độ dẻo của hỗn hợp này và kết quả là có thể tạo ra một cách thích hợp màng phủ vững chắc.

Ví dụ về chất dẻo hoá là: các este phosphat, như tricresyl phosphat, trioctyl

phosphat, triphenyl phosphat và chất tương tự; các este phtalat, như đibutyl phtalat, dioctyl phtalat và chất tương tự; các este adipat, như đibutyl adipat, dioctyl adipat và chất tương tự; các este sebacat, như đibutyl sebacat, dioctyl sebacat và chất tương tự; các dầu và mỡ được epoxi hoá như dầu đậu tương được epoxi hoá, dầu hạt lanh được epoxi hoá và chất tương tự; các polyme alkyl vinyl ete, như polyme metylvinyl ete, polyme etylvinyl ete và chất tương tự; các polyalkylen glycol, như polyetylen glycol, polypropylen glycol và chất tương tự; t-nonylpentasulfua, vazolin, polybuten, tris(2-ethylhexyl)trimelitat, dầu silicon, parafin lỏng và parafin clo hoá. Có thể sử dụng riêng từng chất dẻo hoá trong các chất dẻo hoá này hoặc sử dụng chúng kết hợp với nhau.

Hàm lượng của chất dẻo hoá trong hỗn hợp theo sáng chế thường là từ 0,1 đến 100 phần tính theo khối lượng và ưu tiên là từ 0,5 đến 90 phần tính theo khối lượng so với 100 phần tính theo khối lượng của copolyme (A).

Nhựa khác

Nhựa khác cũng được thêm vào chế phẩm phủ chống bắn theo sáng chế. Việc này có thể làm giảm giá thành của sản phẩm mà không ảnh hưởng tới các tác dụng theo sáng chế. Hơn nữa, có thể thu được tác dụng hiệp đồng với các tính chất của nhựa thêm vào.

Các ví dụ về nhựa khác được thêm vào là nhựa metacrylic, nhựa alkyt, nhựa polyeste, nhựa cao su đã được clo hoá và nhựa vinylic.

Nhựa khác có thể được thêm vào chế phẩm theo sáng chế tới mức không ảnh hưởng xấu đến tốc độ hoà tan thích hợp và các tính chất của màng phủ trong nước biển. Tỷ lệ của nhựa này là từ 1 đến 300 phần tính theo khối lượng và ưu tiên là từ 10 đến 250 phần tính theo khối lượng so với 100 phần tính theo khối lượng của copolyme (A).

Các chất phụ gia khác

Ngoài ra, nếu cần, chế phẩm phủ chống bắn theo sáng chế có thể chứa chất màu, thuốc nhuộm, tác nhân chống tạo bọt, tác nhân chống lõm, tác nhân phân tán, tác nhân chống kết lắng, tác nhân chống tách nước, và/hoặc dung môi hữu cơ, đến mức không ảnh hưởng xấu đến tốc độ hoà tan thích hợp và các tính chất của màng phủ trong nước biển.

Ví dụ về chất màu bao gồm kẽm oxit, oxit sắt đỏ, bột talc, titan oxit, silic oxit, canxi cacbonat, bari sulfat, canxi oxit và magie oxit. Có thể sử dụng riêng từng sắc tố

trong các sắc tố này hoặc sử dụng chúng kết hợp với nhau.

Ví dụ về thuốc nhuộm bao gồm các loại khác nhau của các thuốc nhuộm hữu cơ tan được trong dung môi hữu cơ.

Ví dụ về tác nhân chống tạo bọt bao gồm tác nhân chống tạo bọt trên cơ sở nhựa silicon và tác nhân chống tạo bọt trên cơ sở nhựa acrylic.

Ví dụ về tác nhân chống lõm, tác nhân phân tán hoặc tác nhân chống kết lắng bao gồm sáp amit của axit béo và polyetylen đã oxy hoá.

Ví dụ về tác nhân chống tách nước là chất hấp phụ trên cơ sở zeolit tổng hợp, các orthoeste, các silicat như tetraetoxysilan và các isoxyanat. Có thể sử dụng riêng từng tác nhân trong các tác nhân chống tách nước này hoặc sử dụng chúng kết hợp với nhau.

Ví dụ về dung môi hữu cơ là các dung môi như dung môi dầy béo, dung môi dầy thơm, dung môi trên cơ sở xeton, dung môi trên cơ sở este, dung môi trên cơ sở ete, là các dung môi thường được sử dụng trong vật liệu chế tạo lớp phủ chống vật bám. Có thể sử dụng riêng từng dung môi trong các dung môi này hoặc sử dụng chúng kết hợp với nhau.

Phương pháp sản xuất chế phẩm phủ chống bẩn

Chế phẩm phủ chống bẩn theo sáng chế có thể được sản xuất, ví dụ như, bằng cách trộn và phân tán dung dịch của hỗn hợp theo sáng chế có chứa copolyme (A) và ví dụ, tác nhân chống vật bám, chất điều biến sự giải phóng chất từ màng phủ, chất dẻo hoá và/hoặc nhựa khác bằng cách sử dụng thiết bị làm tăng độ phân tán.

Tốt hơn nếu, thu được dung dịch hỗn hợp bằng cách hoà tan hoặc phân tán các vật liệu khác nhau (chẳng hạn như copolyme (A) và tác nhân chống vật bám, chất điều biến sự giải phóng chất từ màng phủ, chất dẻo hoá và/hoặc nhựa khác) trong dung môi. Về dung môi thì có thể sử dụng các dung môi hữu cơ nêu trên hoặc các dung môi tương tự với dung môi hữu cơ nêu trên.

Về thiết bị làm tăng độ phân tán, thì chẳng hạn, có thể sử dụng thiết bị làm tăng độ phân tán thích hợp như thiết bị nghiền siêu mịn. Ví dụ, có thể sử dụng thiết bị có bán trên thị trường như: máy trộn đồng hóa, máy nghiền dùng cát, máy nghiền bi hoặc thiết bị tương tự. Ngoài ra, dung dịch hỗn hợp có thể được trộn hoặc được phân tán nhờ sử dụng bình chứa có trang bị máy khuấy có các bi bằng thuỷ tinh để phối trộn và làm tăng độ phân tán.

Xử lý chống vật bám, màng phủ chống vật bám và đối tượng được phủ màng này

Việc xử lý chống vật bám theo sáng chế đặc trưng ở chỗ, màng phủ chống vật bám được phủ lên trên bề mặt của đối tượng cần được phủ lớp màng đó nhờ sử dụng chế phẩm phủ chống bẩn đã trình bày kỹ ở trên. Việc xử lý chống vật bám theo sáng chế có thể ngăn không cho các sinh vật bám vào tàu thuyền trong môi trường nước theo cách hoà tan dần dần bề mặt của của màng phủ chống vật bám để bề mặt của màng phủ được đổi mới liên tục. Sau khi màng phủ này bị hoà tan hết, tác dụng chống vật bám có thể tiếp tục được thể hiện bằng cách phủ lại lên bề mặt của đối tượng chế phẩm đã nêu.

Ví dụ về các đối tượng được phủ màng phủ lên trên bề mặt là tàu (đặc biệt là đáy tàu), công cụ đánh cá và các công trình xây dựng ngầm trong nước biển. Ví dụ về công cụ đánh cá là lưới đánh cá được sử dụng trong nghề thuỷ sản hoặc trong việc giăng lưới cố định và các phụ tùng của lưới đánh cá như dây chèo và phao đi kèm với lưới. Ví dụ về các công trình xây dựng ngầm trong nước biển là máng dẫn nước của nhà máy điện, cầu và các phương tiện ở cảng.

Có thể tạo màng phủ chống vật bám bằng cách phủ chế phẩm phủ chống bẩn lên bề mặt (toàn bộ bề mặt hoặc chỉ một phần) của đối tượng mà màng phủ cần phải được tạo ra trên đó.

Ví dụ về phương pháp tạo màng phủ là quét phủ bằng bàn chải, phun phủ, phủ bằng cách nhúng, phủ trong dòng chảy và phủ theo cách nhúng xoay tròn. Có thể sử dụng riêng từng phương pháp trong các phương pháp tạo màng phủ vừa nêu hoặc kết hợp các phương pháp đó với nhau.

Chế phẩm tạo màng phủ được làm khô sau khi phủ. Nhiệt độ để làm khô có thể là nhiệt độ phòng. Có thể lựa chọn khoảng thời gian làm khô thích hợp, tùy thuộc vào độ dày của màng phủ, v.v..

Màng phủ chống vật bám được tạo ra bằng chế phẩm phủ chống bẩn nêu trên theo một phương án của sáng chế có thể có tốc độ hoà tan và các đặc tính thích hợp của màng phủ trong nước biển. Ngoài ra, việc làm mới bề mặt ổn định lâu dài có thể vẫn giữ được không thay đổi và có thể tạo được tác dụng chống vật bám một cách có hiệu quả như mong muốn. Hơn nữa, màng phủ như thế có thể có lợi cho việc tạo màng phủ mới có chất lượng rất tốt.

Độ dày của màng phủ chống vật bám có thể được lựa chọn cho thích hợp, tùy

thuộc vào kiểu đối tượng cần phủ màng phủ trên đó, tốc độ chạy của tàu, nhiệt độ của nước biển, v.v.. Ví dụ, nếu đối tượng cần phủ màng phủ là đáy tàu, thì độ dày của màng phủ chống vật bám thường là từ 50 đến 500 μm và, tốt hơn, là từ 100 đến 400 μm .

Màng phủ chống vật bám theo sáng chế có độ cứng thích hợp. Đặc biệt, màng phủ chống vật bám theo sáng chế có độ cứng đủ để không tạo ra khuyết điểm cho màng phủ, như sự chảy dẻo ở nhiệt độ lạnh.

Đối tượng được tạo màng phủ theo sáng chế có màng phủ chống vật bám trên bề mặt của nó. Đối tượng được tạo màng phủ theo sáng chế có thể có màng phủ chống vật bám trên toàn bộ bề mặt của nó hoặc trên một phần bề mặt của nó.

Đối tượng được tạo màng phủ theo sáng chế được tạo một màng phủ có tính năng đổi mới bề mặt ổn định lâu dài và có thể tạo màng phủ mới có chất lượng rất tốt, do có tốc độ hoà tan và các tính chất thích hợp của màng phủ trong nước biển được cải thiện. Do đó, ưu tiên, đối tượng được tạo màng phủ là các tàu như nêu trên (đặc biệt là đáy tàu), công cụ nghề đánh cá, các công trình xây dựng ngầm trong nước biển, v.v.. Ví dụ, nếu màng phủ chống vật bám được tạo thành trên bề mặt của đáy tàu, thì màng phủ chống vật bám bị hoà tan dần dần khỏi bề mặt đó, cho nên bề mặt màng phủ sẽ luôn luôn đổi mới. Điều này sẽ ngăn không cho các sinh vật bám vào đối tượng trong môi trường nước. Hơn nữa, tốc độ thuỷ phân của màng phủ chống vật bám được kiểm soát như mong muốn. Do đó, tàu được hưởng lợi từ tác dụng chống vật bám trong một thời gian dài. Và lại, ngay cả khi tàu không di chuyển, chẳng hạn như trong lúc neo đậu, sửa sang lại buồm và cột buồm, v.v., thì việc các sinh vật bám trong môi trường nước bám và tích tụ cũng chỉ quan sát được trong một thời gian rất ngắn, mà tác dụng chống vật bám thì được thể hiện trong một thời gian dài.

Hơn nữa, bề mặt của màng phủ chống vật bám về cơ bản không bị nứt hoặc bong tách ngay cả sau một thời gian dài. Do đó, không cần phải tách bỏ hoàn toàn màng phủ cũ trước khi phủ màng phủ mới. Như vậy, bằng cách phủ lại trực tiếp chế phẩm phủ chống bẩn, thì có thể tạo ra hữu hiệu màng phủ chống vật bám mới. Điều này giúp có thể duy trì liên tục tác dụng chống vật bám một cách đơn giản và ít tốn kém.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây minh hoạ sáng chế và làm sáng tỏ hơn nữa các đặc điểm của sáng chế. Tuy nhiên, sáng chế không giới hạn chỉ ở các ví dụ này.

Trong mỗi ví dụ trong số các Ví dụ sản xuất, các Ví dụ sản xuất để so sánh, các Ví dụ và các Ví dụ so sánh, "%" dùng để chỉ "% tính theo khối lượng". Độ nhớt được xác định tại nhiệt độ 25°C bằng nhớt kế Brookfield. Khối lượng phân tử trung bình (M_w) được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm qua gel (GPC) (sử dụng mẫu chuẩn polystyren). GPC được thực hiện ở các điều kiện nêu dưới đây.

Thiết bị: HLC-8220 GPC; Công ty Tosoh

Cột bảo vệ: cột bảo vệ TSK là cột HZ-L loại thượng hảo hạng (do Công ty Tosoh sản xuất)

Cột: dùng gel-TSK là gel HZM-M loại thượng hảo hạng; đường kính trong 4,6 mm; dài 15 cm (do Công ty Tosoh sản xuất); hai cột được ghép nối tiếp với nhau.

Tốc độ dòng: 0,35 ml/phút

Đầu dò: đầu dò chỉ số khúc xạ (IR)

Nhiệt độ bộ ổn nhiệt của cột: 40°C

Dung môi triển khai: THF (tetrahydrofuran; hoá chất hạng tinh khiết đặc biệt do Wako Pure Chemical Industries, Ltd. sản xuất)

Nồng độ của mẫu chạy sắc ký: 10 g/l

Lượng đưa lên cột: 3 μ l

Độ nhớt được xác định bằng nhớt kế quay Brookfield ở nhiệt độ 25°C theo tiêu chuẩn JIS7117-1.

Hàm lượng chất không bay hơi được xác định theo cách cô trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 125°C.

Lượng của mỗi thành phần nêu trong các bảng có gam.

Sản xuất dung dịch copolyme:

Ví dụ sản xuất 1 (sản xuất dung dịch copolyme A-1):

Trước hết, nạp 170g xylen vào bình phản ứng bằng thép không gỉ có lắp một nhiệt kế, một bộ làm mát, một máy khuấy và một phễu nhỏ giọt. Tiếp theo, hỗn hợp gồm 270g triisopropylsilyl metacrylat, 50g metyl metacrylat, 130g 2-metoxyletyl metacrylat, 30g 2-metoxyletyl acrylat, 20g n-butyl acrylat và 2g 1,1,3,3-tetrametylbutylperoxy-2-etyl hexanoat (thêm lúc đầu) được thêm nhỏ giọt vào bình phản ứng trong thời gian 2 giờ, trong khi khí sục nitơ vào và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ $85 \pm 5^\circ\text{C}$. Sau đó, khuấy dung dịch phản ứng tạo thành ở nhiệt độ nêu trên trong thời gian 1 giờ, rồi thêm 1g 1,1,3,3-tetrametyl butylperoxy-2-etyl hexanoat (thêm tiếp) làm

ba lần, giữa hai lần thêm đi liền nhau cách nhau 1 giờ, để hoàn thành phản ứng trùng hợp. Sau đó, 330g xylen được thêm vào và sự hoà tan xảy ra, thu được dung dịch copolyme A-1.

Bảng 1 trình bày về độ nhớt, hàm lượng chất không bay hơi, Mw và nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của A-1.

Các Ví dụ sản xuất 2 đến 22 và các Ví dụ sản xuất để so sánh 1 đến 11 (sản xuất các dung dịch copolyme A-2 đến A-22 và B-1 đến B-11):

Các phản ứng trùng hợp đã được thực hiện theo cùng quy trình như nêu ở Ví dụ sản xuất 1, bằng cách sử dụng các monome, các chất khơi mào sự trùng hợp và các dung môi nêu ở các Bảng 1 đến 3. Như vậy, đã thu được các dung dịch copolyme A-2 đến A-22 và B-1 đến B-11. Các Bảng 1 đến 3 trình bày về độ nhớt, hàm lượng chất không bay hơi, Mw và nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của mỗi dung dịch trong số các dung dịch copolyme này.

Nếu sử dụng 1,1,3,3-tetrametylbutylperoxy-2-etyl hexanoat hoặc 1,1,3,3-tetrametyl- butylperoxy neodecanoat trong số các chất khơi mào sự trùng hợp nêu ở các Bảng 1 đến 3, thì đầu tận cùng của mạch polyme mang nhóm có công thức hoá học (2) và/hoặc nhóm có công thức hoá học (3). Tuy nhiên, sử dụng nếu chất khơi mào sự trùng hợp khác các chất nêu trên, thì đầu tận cùng của mạch polyme mang nhóm có cấu trúc khác với cấu trúc vừa nêu. Có lẽ sự khác nhau này về cấu trúc đầu tận cùng mạch polyme đã gây ra sự khác nhau về kết quả đánh giá đối với các Ví dụ thử nghiệm 2 đến 4.

Đầu tận cùng của mỗi copolyme trong các copolyme thu được ở các Ví dụ sản xuất 1 đến 22 đã được xác định theo cách ghi phổ, dùng xung đơn ^{13}C và khử tương tác ^1H ; và ghi phổ ^{13}C -DEPT135.

Việc ghi NMR (phổ cộng hưởng từ nhân) đã được thực hiện ở các điều kiện sau:

Thiết bị: ECX400; JEOL RESONANCE Inc.

Đầu dò: đầu dò ROYAL

Góc lật: 30 độ

Thời gian trễ của xung: 20 giây

Số lần lấy tích phân: 10000 lần

Các Fig. 1(a) và 1(b), mỗi Fig trình bày một phổ NMR đối với copolyme nêu ở

Ví dụ sản xuất 1. Fig. 1(a) trình bày phổ ^{13}C -DEPT135". Fig. 1(b) trình bày phổ "dùng xung đơn ^{13}C và khử tương tác ^1H ". Sự so sánh giữa các Fig. 1(a) và 1(b) cho thấy rằng, nhóm tín hiệu nằm giữa 44 ppm và 49 ppm được quy cho nguyên tử cacbon bậc bốn. Ngoài ra, phổ thu được này đã được phân tích nhờ sử dụng chức năng "tiên đoán" của phần mềm ACD (tức là phần mềm phân tích phổ NMR do FUJITSU Inc. tiếp thị). Như được trình bày ở FIG. 2, các pic ở hoặc ở gần 47 ppm và các pic ở hoặc ở gần 45 ppm, mỗi pic gồm nhiều pic thành phần. Pic ở 47,07 ppm được quy cho nhóm có công thức hoá học (2). Pic ở 44,97 ppm được quy cho nhóm có công thức hoá học (3). Chú ý là, các pic không được quy cho nhóm có công thức hoá học (2) cũng như nhóm có công thức hoá học (3) thì được quy cho nguyên tử cacbon bậc bốn nằm ở mạch chính của copolyme đã nêu. Phổ NMR của mỗi copolyme trong các copolyme nêu các Ví dụ sản xuất 2 đến 22 đã được ghi ở cùng điều kiện nêu trên. Tương tự, việc phân tích đã chứng minh các pic được quy cho các nhóm có các công thức hoá học (2) và (3).

Bảng 1 (các copolyme):

Phân loại thành phần		Ví dụ sản xuất										
Tên thành phần		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dung môi đầu trong bình phản ứng	Xylen	170	170	170	400	400	170	170	170	400	400	
	n-Butyl axetat											300
Monome (a)	Triisopropylsilyl metacrylat	270	270	270	324	324						
	Triisopropylsilyl acrylat						300	300	300	360	360	
	Isopentyl triisopropylsilyl maleat											240
	Metyl metacrylat	50	50		60	60	130	130	130	156	156	
Monome không bão hòa etylen (b)	i-Butyl metacrylat						20	20		24	24	
	2-Metoxetyl metacrylat	130	130	130	156	156						
	n-Butyl acrylat	20	20	20	24	24	20	20	20	24	24	
	2-Metoxetyl acrylat	30	30	30	36	36	30	30	30	36	36	
	Isobocnyl acrylat			50					20			
	Đimetyl maleat											150
	Vinyl axetat											110
	Veo Va 9											100
	Được thêm vào ban đầu	2	5	5	35	25	1,5	4	4	30	20	60
	Được thêm vào tiếp sau (3 lần)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Tác nhân chuyển						5					5	

Bảng 2 (các copolyme):

Phân loại thành phần		Ví dụ sản xuất											
Tên thành phần		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
Dung môi đầu trong bình phản ứng	Xylen	170	170	170	400	400	170	170	170	400	400		
	n-Butyl axetat											300	
Monome (a)	Triisopropylsilyl metacrylat	270	270	270	324	324							
	Triisopropylsilyl acrylat						300	300	300	360	360		
	Isopentyl triisopropylsilyl maleat											240	
	Metyl metacrylat	50	50		60	60	130	130	130	156	156		
Monome không bão hòa etylen (b)	i-Butyl metacrylat						20	20		24	24		
	2-Metoxetyl metacrylat	130	130	130	156	156							
	n-Butyl acrylat	20	20	20	24	24	20	20	20	24	24		
	2-Metoxetyl acrylat	30	30	30	36	36	30	30	30	36	36		
	Isobocnyl acrylat			50					20				
	Đimetyl maleat											150	
	Vinyl axetat											110	
	Veo Va											100	
	Được thêm vào ban đầu	2	6	6	40	30	2	4,5	4,5	35	25	70	
	Được thêm vào tiếp sau (3 lần)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Tác nhân chuyển						5					5		

Bảng 3 (các copolyme):

		Ví dụ sản xuất để so sánh										
Phân loại thành phần	Tên thành phần	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dung môi đầu trong bình phản ứng	Xylen	400	400	400	370	400	400	400	400	370	400	
	n-Butyl axetat											300
	Triisopropylsilyl metacrylat	324	324	324	324	324						
Monome (a)	Triisopropylsilyl acrylat						360	360	360	360	360	
	Isopentyl triisopropylsilyl maleat											240
	Metyl metacrylat	60	60	60	60	60	156	156	156	156	156	
Monome không bão hòa etylen (b)	i-Butyl metacrylat						24	24	24	24	24	
	2-Metoxetyl metacrylat	156	156	156	156	156						
	n-Butyl acrylat	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	
	2-Metoxetyl acrylat	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	
	Dimetyl maleat											150
	Vinyl axetat											110
	Veova 9											100
Được thêm vào ban đầu	t-Butylpeoxy-2-etyl hexanoat	45					40					
	Azobisisobutyronitril		40					30				
	t-Hexylpeoxy-2-etyl hexanoat			33					30			
	Nyper-BMT-K40				55					65		
	t-Amylpeoxy-2-etyl hexanoat					32					30	
Chất khơi mào sự trùng hợp	t-Butylpeoxy-2-etyl hexanoat	1					1					1

thêm vào tiếp sau (3 lần)	Azobisisobutyronitril	1							1											
	t-Hexylpeoxy-2-ethyl hexanoat		1							1										
	Nyper-BMT-K40					1									1					
	t-Amylpeoxy-2-ethyl hexanoat						1									1				
Được thêm vào sau khi phản ứng kết thúc	n-Butyl axetat																		35	
Nhiệt độ của phản ứng ($^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$)																				
Tính chất vật lý của copolyme Tính chất vật lý của copolyme (tiếp)	Độ nhớt (mPas/25 $^{\circ}\text{C}$)	180	175	85	180	105	85	85	85	85	160	165	165	165	85	105	85	105	105	
	Hàm lượng chất không bay hơi (% , 125 $^{\circ}\text{C}$, 1 giờ)	60,0	61,0	60,0	60,0	61,6	61,5	60,1	60,8	61,4	61,7	61,3	61,3	61,3	61,3	61,3	61,3	61,3	61,3	60,4
	Trọng lượng phân tử trung bình (Mw)	11.000	10.300	9.700	11.200	10.100	10.100	11.500	10.800	10.000	11.300	10.200	10.200	10.200	10.200	10.200	10.200	10.200	10.200	4.200
	Nhiệt độ chuyển sang trạng thái giống như thủy tinh (T_g , $^{\circ}\text{C}$)	48	48	48	48	48	48	38	38	39	38	38	38	38	38	38	38	38	38	30
Ví dụ thử nghiệm 1 Thử nghiệm sản xuất lặp lại Ví dụ thử nghiệm 2 Thử nghiệm về tính chịu nước	Tên copolyme	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11								
	Số mẻ sản xuất trong đó vật liệu gel đã hình thành	14	16	21	19	17	26	25	22	28	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	Sau 3 tháng	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C
	Sau 6 tháng	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D

Tên sản phẩm “VeoVa 9”: C₉ vinyl este (do Momentive Inc. sản xuất)

Tên sản phẩm "Nyper BMT-K40": hỗn hợp gồm đi-(2-metyl- benzoyl)peroxit, benzoyl(3-metylbenzoyl)peroxit và dibenzoyl peroxit (do NOF CORPORATION sản xuất)

Lưu ý là các chất ổn định nêu ở Bảng 4 đã được thêm vào các monome khác nhau nêu ở các Bảng từ 1 đến 3 và sử dụng hỗn hợp tạo thành.

Bảng 4: (Chất ổn định):

Monome	Chất ổn định	Hàm lượng
Triisopropylsilyl metacrylat	Hydroquinon monometyl ete	100 ppm
Triisopropylsilyl acrylat	Hydroquinon monometyl ete	100 ppm
Metyl metacrylat	Hydroquinon monometyl ete	3 ppm
i-Butyl metacrylat	Hydroquinon monometyl ete	25 ppm
2-Metoxymetyl metacrylat	Hydroquinon monometyl ete	100 ppm
n-Butyl acrylat	Hydroquinon monometyl ete	15 ppm
2-Metoxymetyl acrylat	Hydroquinon monometyl ete	100 ppm
Isobocnyl acrylat	Hydroquinon monometyl ete	100 ppm
Vinyl axetat	Hydroquinon	5 ppm
VeoVa 9	Hydroquinon monometyl ete	5 ppm

Ghi chú: ppm = phần triệu

Ví dụ thử nghiệm 1 (Thử nghiệm sản xuất lặp lại):

Việc sản xuất theo mẻ từng dung dịch copolyme trong số các dung dịch copolyme A-1 đến A-22 như trình bày ở các Ví dụ sản xuất 1 đến 22 được lặp đi lặp lại 300 lần. Các vật liệu gel không thể nhận thấy bằng mắt thường trên thành trong của bình phản ứng, v.v.

Việc sản xuất từng dung dịch copolyme B-1 đến B-11 như nêu trong các Ví dụ sản xuất để so sánh 1 đến 11 được lặp đi lặp lại. Các vật liệu gel đã được quan sát ở thành trong của bình phản ứng, v.v.. Các Bảng 1 đến 3 trình bày số mẻ trong đó các vật liệu gel đã được quan sát.

Điều đó chứng minh rằng sản xuất theo phương pháp của sáng chế không dẫn

tới việc tạo thành các vật liệu gel dù là việc sản xuất được lặp đi lặp lại.

Ví dụ 2 (Thử nghiệm khả năng chịu nước):

Mỗi copolyme trong các copolyme (A-1 đến A-22 và B-1 đến B-11) thu được như trình bày ở các Ví dụ sản xuất 1 đến 22 và các Ví dụ sản xuất để so sánh 1 đến 11 đã được phủ lên bề mặt của một phiến thủy tinh mờ (kích thước: $100 \times 200 \times 2$ mm) để tạo ra lớp mỏng khô có độ dày khoảng 100 μ m. Màng phủ đã phủ đó được làm khô trong thời gian 3 ngày ở nhiệt độ 50°C để thu được phiến kính dùng cho thử nghiệm có độ dày lớp màng mỏng khô khoảng 100 μ m. Phiến kính thử nghiệm này đã được ngâm trong nước biển tự nhiên ở nhiệt độ 35°C trong thời gian 6 tháng. Sau đó, kiểm tra tình trạng của màng phủ bằng mắt thường.

Các ký hiệu đánh giá: A = màng phủ không bị thay đổi; B = màng phủ trở nên đục; C = màng phủ trở nên có màu trắng; D = màng phủ bị trương phồng.

Các kết quả được trình bày ở các Bảng 1 đến 3.

Từ các Bảng 1 đến 3 có thể thấy rằng, các lớp màng mỏng khô tạo ra khi sử dụng các copolyme (A-1 đến A-22) thu được như trình bày ở các Ví dụ sản xuất 1 đến 22 theo sáng chế có khả năng chịu nước rất tốt.

Sản xuất các chế phẩm tạo màng phủ:

Các ví dụ 1 đến 22 và các ví dụ so sánh 1 đến 11 (Sản xuất các chế phẩm tạo màng phủ):

Các thành phần nêu trong các Bảng 5 đến 7 đã được phối trộn theo các tỷ lệ (%) tính theo khối lượng) như trình bày ở các Bảng 5 đến 7; các thành phần này được trộn và được phân tán cùng với các bi thủy tinh có đường kính từ 1,5 đến 2,5 mm để xuất các chế phẩm tạo màng phủ.

Dung dịch chứa muối kẽm của axit trong gôm nhựa thông: dung dịch được pha chế như trình bày ở Ví dụ sản xuất 23 được sử dụng.

Dung dịch chứa muối kẽm của axit trong nhựa thông đã hydro hoá: dung dịch được pha chế như trình bày ở Ví dụ sản xuất 24 được sử dụng.

Dung dịch chứa gôm nhựa thông: về hàm lượng chất rắn, dung dịch trong xylen chứa khoảng 60% gôm nhựa thông (WW), được sản xuất tại Trung Quốc.

Dung dịch chứa nhựa thông đã hydro hoá: về hàm lượng chất rắn, dung dịch trong xylen chứa khoảng 60% "Highpale CH" (tên sản phẩm).

Dầu đậu tương đã được epoxi hoá: tên sản phẩm "Sansocizer E-2000H" (do New Japan Chemical Co., Ltd. sản xuất).

Parafin đã clo hoá: tên sản phẩm "TOYOPARAX 150" (do Tosoh Corporation sản xuất).

Polyme acrylic: tên sản phẩm "UP-1000" (độ nhớt: 1.000 mPa•s, Mw: 3000, Tg: -77°C và hàm lượng chất rắn: $\geq 98\%$) (do TOAGOSEI CO., LTD. sản xuất).

Polyme styren-acrylic: tên sản phẩm "UF-5022" (dạng vảy mỏng; Mw: 14.000, Tg: 75°C, và hàm lượng chất rắn: $\geq 96\%$) (do TOAGOSEI CO., LTD. sản xuất).

Đồng (I) oxit: tên sản phẩm "NC-301", cỡ hạt trung bình 3 μm (do Nissin Chemco, Ltd. sản xuất)

Đồng pyrithion: tên sản phẩm "đồng Omadine" (do Arch Chemicals, Inc. sản xuất).

4,5-Dicloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on: tên sản phẩm "Sea-Nine 211" (Rohm & Haas, Inc.), với hàm lượng chất rắn 30% tính theo khối lượng.

Sắt oxit đỏ: tên sản phẩm "TODA COLOR EP-13D" (do Toda Pigment Corp. sản xuất).

Bột talc: tên sản phẩm "Crown Talc 3S" (do MATSUMURA INDUSTRIES Co., Ltd. sản xuất).

Kẽm oxit: tên sản phẩm "Kẽm Oxit kiểu II" (do Seido Chemical Industry Co., Ltd. sản xuất).

Titan oxit: tên sản phẩm "FR-41" (do FURUKAWA CO., LTD. sản xuất).

Tetraetoxysilan: hoá chất có cấp độ tinh khiết đặc biệt, do Kishida Chemical Co., Ltd sản xuất.

Tác nhân xúc biến trên cơ sở amit của axit béo: tên sản phẩm "Dispalon A603-20X" (do Kusumoto Chemicals, Ltd. sản xuất).

Ví dụ sản xuất 23 (Sản xuất dung dịch trong xylen chứa muối kẽm của axit trong gồm nhựa thông):

Đầu tiên, 240 g gồm nhựa thông (WW) sản xuất tại Trung Quốc và 240 g xylen được cho vào bình phản ứng dung tích 1 lít có lắp nhiệt kế, sinh hàn hồi lưu và máy khuấy; tiếp theo cho vào bình 120 g kẽm oxit sao cho toàn bộ các axit nhựa thông trong gồm nhựa thông tạo ra các muối kẽm. Tiếp theo, tiến hành loại nước hỗn hợp

bằng cách đun hồi lưu ở nhiệt độ từ 70 đến 80°C trong thời gian 3 giờ. Sau đó, hỗn hợp được làm nguội và lọc, thu được dung dịch trong xylen chứa muối kẽm của axit trong gồm nhựa thông (dưới dạng dung dịch trong, có màu nâu sẫm; hàm lượng chất rắn: khoảng 60%). Dung dịch trong xylen thu được có hàm lượng chất không bay hơi là 60,5%.

Ví dụ sản xuất 24 (Sản xuất dung dịch trong xylen chứa muối kẽm của axit trong nhựa thông đã hydro hoá):

Đầu tiên, 240 g Highpale CH (nhựa thông đã hydro hoá) và 240 g xylen được cho vào bình phản ứng dung tích 1 lít có lắp nhiệt kế, sinh hàn hồi lưu và máy khuấy; tiếp theo thêm vào bình 120 g kẽm oxit sao cho toàn bộ các axit nhựa trong nhựa thông đã hydro hoá tạo ra các muối kẽm. Sau đó, hỗn hợp được đun hồi lưu để loại nước ở nhiệt độ 70 đến 80°C trong thời gian 3 giờ. Tiếp theo, làm nguội hỗn hợp và lọc để thu được dung dịch trong xylen chứa muối kẽm của axit trong nhựa thông đã hydro hoá (dung dịch trong, màu nâu sẫm; hàm lượng chất rắn khoảng 60%). Dung dịch trong xylen thu được có hàm lượng chất không bay hơi là 60,6%.

Bảng 5: (Sản xuất chế phẩm tạo màng phủ):

Tên hợp chất		Ví dụ										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Copolyme	A-1	28										
	A-2		14									
	A-3			14								
	A-4				13							
	A-5					13						
	A-6						28					
	A-7							14				
	A-8								14			
	A-9									13		
	A-10										13	
	A-11											10
Tác nhân cải biến sự phóng chất từ màng phủ	Dung dịch chứa muối kẽm của axit trong gồm nhựa thông	1,0	5,0	5,0	6,5	6,5	1,0	5,0	5,0	6,5	6,5	7,5
	Dung dịch chứa muối kẽm của axit trong nhựa thông đã hydro hoá	1,0	5,0	5,0	6,5	6,5	1,0	5,0	5,0	6,5	6,5	7,5
	Dung dịch chứa gồm nhựa thông			3,0					3,0			
	Dung dịch chứa nhựa thông đã hydro hoá		3,0					3,0				
Chất dẻo hoá	Dầu đậu tương epoxy hoá	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Parafin clo hoá	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Nhựa khác	Polyme acrylic UP-1000	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Polyme styren-acrylic UF-5022	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Tác nhân chống vật bám	Đồng (I) oxit NC-301	45	36	36	43	43	45	36	36	43	43	44
	Đồng pirithion	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5

	4,5-Dicloro-2-n-octyl-isothiazolin-3-on (hàm lượng chất rắn: 30%)	4,0		5,0			4,0		5,0			5,0		
Sắc tố	Sắt oxit đỏ	2,0	4,0	3,0	3,0	3,0	2,0	4,0	3,0	3,0	3,0	2,0		
	Bột talc	3,0	9,0	8,0	7,0	7,0	3,0	9,0	8,0	7,0	7,0	7,0		
	Kẽm oxit	3,0	5,0	5,0	6,0	6,0	3,0	5,0	5,0	6,0	6,0	4,0		
	Titan oxit	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0		
Các chất phụ gia khác	Tetraetoxysilan (chất liên kết nước)	0,5	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5		
	Tác nhân xúc biến trên cơ sở amit của axit béo Dispalon A603-20X	3,0	2,0	2,0	1,0	1,0	3,0	2,0	2,0	1,0	1,0	2,0		
	Xylen	3,0	8,0	5,0	5,5	5,5	3,0	8	5,0	5,5	5,5	3,0		
Dung môi		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
Tổng cộng														
Ví dụ thử nghiệm 3 Thử nghiệm quay	Mức hoà tan trung bình của màng phủ trong 12 tháng đầu ($\mu\text{m}/\text{tháng}$)	2,1	3,5	3,0	3,7	3,5	2,3	3,3	3,2	3,6	3,4	2,0		
	Mức hoà tan trung bình của màng phủ trong khoảng thời gian giữa 12 tháng và 24 tháng ($\mu\text{m}/\text{tháng}$)	2,4	3,6	3,5	3,8	3,8	2,8	4,0	3,8	4,1	4,2	2,1		
	Tình trạng của màng phủ sau 24 tháng	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
	Sau 6 tháng	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
Ví dụ thử nghiệm 4 Thử nghiệm chống vật bám	Sau 12 tháng	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
	Sau 24 tháng	B	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B		

Bảng 6: (Sản xuất chế phẩm tạo màng phủ):

Tên hợp chất	Ví dụ										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Copolyme	A-1	28									
	A-2	14									
	A-3		14								
	A-4			13							
	A-5				13						
	A-6					28					
	A-7						14				
	A-8							14			
	A-9								13		
	A-10									13	
	A-11										10
Tác nhân cải biến sự giải phóng chất từ màng phủ	Dung dịch chứa muối kẽm của axit trong gồm nhựa thông	1,0	5,0	5,0	6,5	6,5	1,0	5,0	5,0	6,5	7,5
	Dung dịch chứa muối kẽm của axit trong nhựa thông đã hydro hoá	1,0	5,0	5,0	6,5	6,5	1,0	5,0	5,0	6,5	7,5
	Dung dịch chứa gồm nhựa thông			3,0				3,0			
	Dung dịch chứa nhựa thông đã hydro hoá		3,0					3,0			
	Dầu đậu tương epoxy hoá	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Chất dẻo hoá	Parafin clo hoá	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Polyme acrylic UP-1000	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Polyme styren-acrylic UF-5022	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Tác nhân chống vật bám	Đồng (I) oxit NC-301	45	36	36	43	43	45	36	43	43	44
	Đồng pirithion	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	2,0	2,0	2,0	1,5

	4,5-Dicloro-2-n-octyl-isothiazolin-3-on (hàm lượng chất rắn: 30%)	4,0		5,0				4,0		5,0				5,0			5,0
Sắc tố	Sắt oxit đỏ	2,0	4,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0	2,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0
	Bột talc	3,0	9,0	8,0	7,0	7,0	7,0	3,0	3,0	8,0	8,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
	Kẽm oxit	3,0	5,0	5,0	6,0	6,0	6,0	3,0	3,0	5,0	5,0	6,0	6,0	6,0	6,0	4,0	4,0
	Titan oxit	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Các chất phụ gia khác	Tetraetoxysilan (chất liên kết nước)	0,5	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Tác nhân xúc biến trên cơ sở amit của axit béo Dispalon A603-20X	3,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	3,0	3,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0
Dung môi	Xylen	3,0	8,0	5,0	5,5	5,5	5,5	3,0	3,0	8	5,0	5,5	5,5	5,5	5,5	3,0	3,0
Tổng cộng		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ví dụ thử nghiệm 3 Thử nghiệm quay	Mức hoà tan trung bình của màng phủ trong 12 tháng đầu (µm/tháng)	2,2	3,5	2,9	3,6	3,7	3,7	2,4	3,3	3,1	3,5	3,3	3,3	3,3	3,3	2,1	2,1
	Mức hoà tan trung bình của màng phủ trong khoảng thời gian giữa 12 tháng và 24 tháng (µm/tháng)	2,3	3,7	3,5	3,7	3,9	3,9	3,0	3,9	3,6	3,9	3,8	3,8	3,8	3,8	2,1	2,1
	Tình trạng của màng phủ sau 24 tháng	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	Sau 6 tháng	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ví dụ thử nghiệm 4 Thử nghiệm chống vật bám	Sau 12 tháng	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	Sau 24 tháng	B	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B

Bảng 7: (Sản xuất chế phẩm tạo màng phủ):

Tên hợp chất		Ví dụ để so sánh										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Copolyme	B-1	13										
	B-2		13									
	B-3			13								
	B-4				13							
	B-5					13						
	B-6						13					
	B-7							13				
	B-8								13			
	B-9									13		
	B-10										13	
	B-11											10
Tác nhân cải biến sự phóng chất từ màng phủ	Dung dịch chứa muối kẽm của axit trong gồm nhựa thông	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	7,5
	Dung dịch chứa muối kẽm của axit trong nhựa thông đã hydro hoá	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	7,5
	Dầu đậu tương epoxy hoá	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Chất dẻo hoá	Parafin clo hoá	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Polyme acrylic UP-1000	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Nhựa khác	Polyme styren-acrylic UF-5022	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Đồng (I) oxit NC-301	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	44

	Đồng pirithion	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5
	4,5-Dicloro-2-n-octyl- isothiazolin-3-on (hàm lượng chất rắn: 30%)													5,0
Sắc tố	Sắt oxit đỏ	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0
	Bột talc	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
	Kẽm oxit	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	4,0
	Titan oxit	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Các chất phụ gia khác	Tetraetoxysilan (chất liên kết nước)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Tác nhân xúc biến trên cơ sở amit của axit béo Dispalon A603-20X	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
	Xylen	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	3,0
Ví dụ thử nghiệm 3 Thử nghiệm quay	Tổng cộng	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Mức hoà tan trung bình của màng phủ trong 12 tháng đầu (µm/tháng)	3,5	3,5	3,7	3,6	3,4	3,3	3,5	3,6	3,4	3,6	3,4	3,4	1,6
	Mức hoà tan trung bình của màng phủ trong khoảng thời gian giữa 12 tháng và 24 tháng (µm/tháng)	4,1	4,0	4,0	3,9	3,8	5,0	4,7	4,7	4,8	4,7	4,8	4,5	1,5
	Tình trạng của màng phủ sau 24 tháng	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
	Sau 6 tháng	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ví dụ thử nghiệm 4 Thử nghiệm chống vật bám	Sau 12 tháng	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C
	Sau 24 tháng	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D

Ví dụ thử nghiệm 3 (Thử nghiệm quay):

Dùng một bình phản ứng, ở chính giữa bình có lắp một tang quay đường kính 515 mm và chiều cao 440 mm, được làm quay bằng một động cơ. Bình phản ứng cũng được trang bị một thiết bị làm lạnh để giữ cho nhiệt độ nước biển không đổi và một thiết bị kiểm soát tự động độ pH để giữ cho độ pH nước biển không đổi.

Hai tấm thử nghiệm đã được tạo ra cho mỗi chế phẩm tạo màng phủ bằng phương pháp như sau.

Đầu tiên, một màng phủ chống ăn mòn đã được tạo ra bằng cách phủ vật liệu phủ chống ăn mòn (A/C trên cơ sở epoxy vinyl) lên một tấm titan (kích thước $71 \times 100 \times 0,5$ mm), sao cho độ dày của màng phủ sau khi làm khô sẽ là khoảng 100 μm ; sau đó tiến hành làm khô màng. Mỗi chế phẩm trong số các chế phẩm phủ chống ăn mòn thu được như nêu ở các Ví dụ từ 1 đến 22 và các Ví dụ để so sánh từ 1 đến 11 đã được phủ lên màng phủ chống ăn mòn sao cho độ dày của màng phủ chống ăn mòn sau khi làm khô sẽ là khoảng 300 μm . Màng phủ đã phủ này được làm khô trong thời gian 3 ngày ở nhiệt độ 40°C, để tạo được tấm thử nghiệm có màng phủ khô với độ dày khoảng 300 μm .

Một trong các tấm thử nghiệm được tạo ra như thế đã được cố định lên tang quay của hệ thống quay ở thiết bị đã nêu và được cho tiếp xúc với nước biển; tang quay được quay với tốc độ 20 hải lý/giờ. Trong thời gian thử nghiệm, nhiệt độ nước biển được duy trì ở 25°C và độ pH tại 8,0 đến 8,2; nước biển được thay mới mỗi tuần một lần.

Độ dày ban đầu của màng phủ và độ dày còn lại của màng phủ được đo ba tháng một lần kể từ lúc bắt đầu thử nghiệm đã được xác định bằng thiết bị đo sự xê dịch tiêu điểm laze đối với mỗi tấm thử nghiệm; độ dày bị hoà tan của màng phủ đã được xác định bằng hiệu số giữa các giá trị đo được như vừa nêu để biết mức độ hoà tan của màng phủ mỗi tháng ($\mu\text{m}/\text{tháng}$). Việc đo như vậy đã được thực hiện trong thời gian 24 tháng, và mỗi 12 tháng thì xác định mức độ hoà tan của màng phủ.

Sau khi đã hoàn thành thử nghiệm quay (sau 24 tháng), tấm thử nghiệm được làm khô và bề mặt của mỗi màng phủ đã được kiểm tra bằng mắt thường để đánh giá tình trạng màng phủ.

Tình trạng màng phủ được đánh giá như sau.

A: Không quan sát thấy các khuyết điểm.

B: Quan sát thấy có ít vết nứt mảnh như sợi tóc.

C: Quan sát thấy các vết nứt mảnh như sợi tóc trên toàn bộ bề mặt của màng phủ.

D: Quan sát thấy các khuyết điểm của màng phủ, như các vết nứt rộng các chỗ phồng hoặc bong tách.

Các kết quả đánh giá được trình bày ở các Bảng từ 5 đến 7. Từ các Bảng 5 đến 7 có thể thấy rằng, các màng phủ được tạo ra bằng các chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế (xem các Ví dụ 1 đến 22) bị hoà tan trong nước biển với mức độ khoảng từ 2 đến 5 μm mỗi tháng (tính trung bình trong năm). Hơn nữa, các màng phủ tạo ra bằng các chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế có khả năng chịu nước rất tốt và không bị các vết nứt hoặc các vết nứt mảnh như sợi tóc. Theo cách như vậy, có thể duy trì tác dụng chống vật bám trong một thời gian dài. Các màng phủ được tạo ra bằng các chế phẩm tạo màng phủ nêu ở các Ví dụ 4 đến 5, 9 đến 11, 15 đến 16 và 20 đến 22 không hề phát sinh vết nứt hoặc vết nứt mảnh như sợi tóc nào, mặc dù sử dụng các copolyme có khối lượng phân tử thấp.

Trái lại, các màng phủ được tạo ra bằng các chế phẩm tạo màng phủ nêu ở các Ví dụ để so sánh 1 đến 11 phát sinh các khuyết điểm trên màng phủ, như các vết nứt hoặc các vết bong tách sau một khoảng thời gian dài, bởi vì đã sử dụng các copolyme có khối lượng phân tử thấp. Do vậy, các màng phủ nêu trên không thể thể hiện được tác dụng chống vật bám trong một thời gian dài.

Ví dụ thử nghiệm 4 (Thử nghiệm chống vật bám):

Mỗi chế phẩm trong các chế phẩm tạo màng phủ thu được như nêu ở các Ví dụ từ 1 đến 22 và các Ví dụ để so sánh từ 1 đến 11 đã được phủ lên cả hai mặt của một tấm vinyl clorua cứng (kích thước $100 \times 200 \times 2$ mm) sao cho độ dày của màng phủ khô sẽ là khoảng 200 μm . Màng phủ đã phủ này được làm khô trong thời gian 3 ngày ở nhiệt độ phòng (25°C), để tạo ra tấm thử nghiệm có màng phủ khô với độ dày khoảng 200 μm . Tấm thử nghiệm này được ngâm ở độ sâu 1,5 m dưới mực nước biển ở thành phố Owase, quận Mie, Nhật Bản và được khảo sát sự bám của các vật vào tấm thử nghiệm trong thời gian 12 tháng.

Tình trạng bề mặt của màng phủ đã được đánh giá bằng mắt thường theo các

tiêu chuẩn nêu dưới đây.

A: Không thấy có các sinh vật bám, như động vật có vỏ giáp hoặc tảo, bám vào tấm thử nghiệm, còn chất nhày nhớt thì hầu như không thấy.

B: Không thấy có các sinh vật bám, như động vật có vỏ giáp hoặc tảo, bám vào tấm thử nghiệm, còn chất nhày nhớt thì có bám một lớp mỏng (đến mức độ vẫn có thể quan sát được bề mặt màng phủ) và có thể loại bỏ lớp chất nhày nhớt này khi chải nhẹ bằng bàn chải.

C: Không thấy có các sinh vật bám, như động vật có vỏ giáp hoặc tảo, bám vào tấm thử nghiệm, nhưng chất nhày nhớt thì bám một lớp dày (đến mức độ không thể quan sát được bề mặt màng phủ) và không thể loại bỏ lớp chất nhày nhớt này khi chải mạnh bằng bàn chải.

D: Có các sinh vật bám, như động vật có vỏ giáp hoặc tảo, bám vào tấm thử nghiệm.

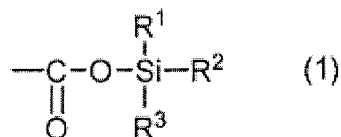
Các kết quả quan sát được trình bày ở các Bảng 5 đến 7. Từ các Bảng 5 đến 7 có thể thấy là, các sinh vật bám, như động vật có vỏ giáp hoặc tảo, không bám vào tấm thử nghiệm, còn chất nhày nhớt thì hầu như không bám vào các màng phủ được tạo ra bằng các chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế (xem các Ví dụ 1 đến 22).

Trái lại, các sinh vật bám, như động vật có vỏ giáp, tảo, và/hoặc vật bám là nhày nhớt, sau khi ngâm tấm thử nghiệm 12 tháng, thì bám vào các màng phủ được tạo ra bằng các chế phẩm tạo màng phủ nêu ở các Ví dụ để so sánh 1 đến 11.

YÊU CẦU BẢO HỘ

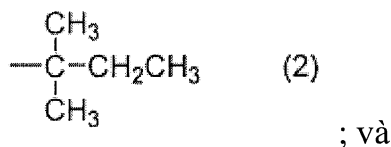
1. Copolyme dùng trong chế phẩm phủ chống bắn, copolyme này bao gồm copolyme (A) có, ở mạch nhánh, nhóm có công thức hoá học (1), và có, ở đầu tận cùng, ít nhất một nhóm có công thức hoá học (2) hoặc một nhóm có công thức hoá học (3), trong đó:

nhóm có công thức hoá học (1) là

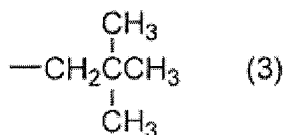


trong đó R^1 , R^2 và R^3 là giống hoặc khác nhau, và mỗi nhóm là nhóm C_{3-6} alkyl được phân nhánh ở vị trí α hoặc là nhóm phenyl;

nhóm công thức hoá học (2) là



nhóm có công thức hoá học (3) là



2. Copolyme dùng trong chế phẩm phủ chống bắn theo điểm 1, trong đó copolyme (A) có, ở đầu tận cùng, cả nhóm có công thức hoá học (2) và nhóm có công thức hoá học (3).

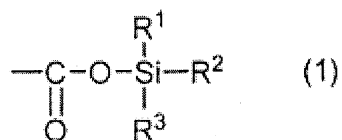
3. Chế phẩm phủ chống bắn chứa copolyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 hoặc 2 và chất chống vật bám.

4. Chế phẩm phủ chống bắn theo điểm 3, trong đó chế phẩm này còn chứa chất điều biến sự giải phóng được chọn từ nhựa thông, dẫn xuất của nhựa thông và muối kim loại của nó, axit monocarboxylic và muối của nó, và nhựa chứa hydrocarbon vòng béo.

5. Phương pháp sản xuất copolyme dùng trong chế phẩm phủ chống bắn, phương pháp này bao gồm bước trùng hợp monome không bão hòa etylen (a) chứa nhóm có công

thức hoá học (1) và monome không bão hòa etylen (b) khác với monome (a) và có thể đồng trùng hợp với monome (a) khi có mặt chất khơi mào trùng hợp 1,1,3,3-tetrametyl butylperoxy-2-etyl hexanoat hoặc 1,1,3,3-tetrametyl butylperoxy neodecanoat, trong đó:

nhóm công thức hoá học (1) là



trong đó R^1 , R^2 và R^3 là giống hoặc khác nhau, và mỗi nhóm là nhóm C_{3-6} alkyl được phân nhánh ở vị trí α hoặc là nhóm phenyl.

6. Vật dụng được phủ có, trên bề mặt của nó, màng phủ chống bắn được tạo ra nhờ dùng chế phẩm phủ chống bắn theo điểm 3 hoặc 4.

FIG. 1

