



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

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

(11)



1-0027299

(51)⁷ **D06M 15/263; D06M 15/59; D21H 21/16; D21H 17/20; D21H 19/24; C14C 9/00; D06M 15/653** (13) **B**

(21) 1-2017-03111

(22) 01/02/2016

(86) PCT/US2016/015945 01/02/2016

(87) WO/2016/130352 18/08/2016

(30) 62/116,118 13/02/2015 US

(45) 25/02/2021 395

(43) 25/12/2017 357A

(73) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, Minnesota 55133-3427, United States of America

(72) COPPENS, Dirk M. (BE); DAMS, Rudolf J. (BE); JARIWALA, Chetan P. (US); CHEN, Lin (US).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) CHẾ PHẨM XỬ LÝ SỢI KHÔNG CHỨA FLO CHỨA POLYCARBODIIMIT VÀ SÁP PARAFIN TÙY Ý VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ LỚP NỀN SỢI

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm không chứa flo chứa ít nhất một hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa chứa ít nhất một oligome, trong đó oligome này bao gồm ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp, trong đó mỗi trong số ít nhất hai đơn vị lặp này bao gồm ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon. Chế phẩm này cũng có thể chứa ít nhất một sáp parafin. Chế phẩm này là hữu ích để xử lý các lớp nền sợi để tăng cường tính kỵ nước của chúng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm không chứa flo hữu ích để xử lý các lớp nền sợi để tăng cường tính kỵ nước của chúng. Sáng chế còn đề cập đến phương pháp xử lý lớp nền sợi và lớp nền sợi được xử lý bằng phương pháp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chế phẩm dùng để xử lý các lớp nền sợi để làm tăng tính kỵ nước của lớp nền đã biết và được mô tả trong các tài liệu, ví dụ, trong tài liệu “Fluorinated Surfactants and Repellents,” E. Kissa, Surfactant Science Series, vol. 97, Marcel Dekker, New York, Chapter 12, p. 516-551, hoặc trong tài liệu “Chemistry and Technology of Silicones,” by W. Noll, Academic Press, New York, Chapter 10, p. 585-595; tuy nhiên, luôn có nhu cầu đối với các chế phẩm tạo ra tính kỵ nước cao, cụ thể là tính kỵ nước ban đầu cao, và trong các trường hợp nhất định, độ bền kỵ nước cao, đặc biệt là các chế phẩm không chứa flo.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm xử lý sợi không chứa flo, và ứng dụng của chế phẩm này.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý lớp nền sợi, trong đó phương pháp này bao gồm bước phủ chế phẩm xử lý không chứa flo với lượng đủ để tạo ra tính kỵ nước của lớp nền sợi (và theo các phương án nhất định, tạo ra tính kỵ nước bền). Theo các phương pháp như vậy, chế phẩm xử lý chứa: ít nhất một hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa mà chứa ít nhất một oligome, trong đó oligome này bao gồm ít nhất một (thường là, một) nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp, trong đó mỗi trong số ít nhất hai đơn vị lặp này bao gồm ít nhất một (thường là, một) nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon.

Chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể chứa một polycarbodiimit hoặc hỗn hợp của các polycarbodiimit.

Sáng chế cũng đề xuất lớp nền sợi được xử lý bằng phương pháp như vậy. Theo các phương án nhất định, lớp nền sợi được chọn từ nhóm bao gồm vải sợi, da thuộc, thảm, giấy, và vải không dệt.

Theo các phương án nhất định, chế phẩm được nêu trong bản mô tả này bao gồm sáp parafin. Chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể chứa một sáp parafin hoặc hỗn hợp của các sáp parafin.

Mô tả chi tiết sáng chế

Ví dụ, theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm không chứa flo chứa ít nhất một sáp parafin, và ít nhất một hợp chất polycarbodiimit; trong đó ít nhất một hợp chất polycarbodiimit có ít nhất hai nhóm hydrocacbon, mỗi nhóm có ít nhất 16 nguyên tử cacbon; hoặc trong đó ít nhất một hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa mà chứa ít nhất một oligome, trong đó oligome này bao gồm ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp, trong đó mỗi trong số ít nhất hai đơn vị lặp này bao gồm ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon.

Trong bản mô tả này, chế phẩm xử lý “không chứa flo” dùng để chỉ chế phẩm xử lý chứa ít hơn 1% theo trọng lượng (1% trọng lượng) flo trong chế phẩm xử lý dựa trên các chất rắn, hoặc trong chế phẩm xử lý cô hoặc chế phẩm xử lý trộn sẵn. Theo các phương án nhất định, chế phẩm xử lý “không chứa flo” dùng để chỉ chế phẩm xử lý chứa ít hơn 0,5% trọng lượng, hoặc ít hơn 0,1% trọng lượng, hoặc ít hơn 0,01% trọng lượng. Flo có thể ở dạng hợp chất chứa flo hữu cơ hoặc vô cơ.

Thuật ngữ “oligome” bao gồm các hợp chất với ít nhất là 2 đơn vị lặp và lên đến 20 đơn vị lặp. Theo một phương án cụ thể, oligome có từ 3 đến 15 đơn vị lặp. Theo một phương án khác, oligome có từ 4 đến 15 đơn vị lặp. Theo các phương án nhất định, “oligome” có trọng lượng phân tử trung bình lên đến 50000 Dalton.

Thuật ngữ “gốc” dùng để chỉ một phần của phân tử hữu cơ ban đầu giữ lại sau khi phản ứng.

Thuật ngữ “hydrocacbon” dùng để chỉ nhóm hữu cơ về cơ bản không chứa flo mà chứa hydro và cacbon. Nhóm hydrocacbon như vậy có thể là mạch vòng (bao gồm vòng thơm), mạch thẳng, hoặc mạch nhánh. Nhóm hydrocacbon thích hợp bao gồm các nhóm alkyl, nhóm alkylen, nhóm arylen, và các nhóm tương tự. Trừ khi có quy định khác, nhóm hydrocacbon thường chứa từ 1 đến 60 nguyên tử cacbon. Theo một số phương án, nhóm hydrocacbon chứa từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, hoặc từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ “alkyl” dùng để chỉ nhóm hóa trị một là gốc của alkan và bao gồm các nhóm alkyl mạch thẳng, mạch nhánh, mạch vòng, và hai vòng, và hỗn hợp của chúng, bao gồm cả hai nhóm alkyl được thế và không được thế. Trừ khi có quy định khác, nhóm alkyl thường chứa từ 1 đến 60 nguyên tử cacbon. Theo một số phương án, nhóm alkyl chứa từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, hoặc từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon. Các ví dụ về các nhóm “alkyl” gồm, nhưng không giới hạn ở, metyl, etyl, n-propyl, n-butyl, n-pentyl, isobutyl, t-butyl, isopropyl, n-octyl, n-heptyl, etylhexyl, xyclopentyl, xyclohexyl, octadexyl, behenyl, adamantyl, norbornyl, và các nhóm tương tự.

Thuật ngữ “alkylen” dùng để chỉ nhóm hóa trị hai là gốc của alkan và bao gồm các nhóm là mạch thẳng, mạch nhánh, mạch vòng, hai vòng, hoặc hỗn hợp của chúng.

Trừ khi có quy định khác, nhóm alkylen thường có từ 1 đến 60 nguyên tử cacbon. Theo một số phương án, nhóm alkylen có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, hoặc từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon. Các ví dụ về các nhóm “alkylen” bao gồm metylen, etylen, 1,3-propylen, 1,2-propylen, 1,4-butylen, 1,4-xyclohexylen, 1,6 hexametylen, và 1,10 decametylen.

Thuật ngữ “arylen” dùng để chỉ nhóm hóa trị hai là thơm và, tùy ý là, vòng cacbon. Arylen có ít nhất một vòng thơm. Tùy ý, vòng thơm này có thể có một hoặc nhiều vòng cacbon bổ sung được ngưng tụ với vòng thơm. Vòng bổ sung bất kỳ có thể là không no, no một phần, hoặc no. Trừ khi có quy định khác, nhóm arylen thường có từ 5 đến 20

nguyên tử cacbon, từ 5 đến 18 nguyên tử cacbon, từ 5 đến 16 nguyên tử cacbon, từ 5 đến 12 nguyên tử cacbon, từ 6 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc từ 6 đến 10 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ (met)acrylat dùng để chỉ acrylat và metacrylat.

Thuật ngữ “bao gồm” và các dạng biến thể của nó không có nghĩa giới hạn khi các thuật ngữ này xuất hiện trong phần mô tả và các điểm yêu cầu bảo hộ. Các thuật ngữ như vậy sẽ được hiểu là ngụ ý bao gồm cả bước hoặc thành phần hoặc nhóm các bước hoặc thành phần đã nêu nhưng không loại trừ bước hoặc thành phần hoặc nhóm các bước hoặc thành phần bất kỳ khác. “Gồm có” có nghĩa là gồm, và giới hạn ở, bất cứ thành phần gì sau cụm từ “gồm có”. Do đó, cụm từ “gồm có” dùng để chỉ các thành phần đã liệt kê được yêu cầu hoặc bắt buộc, và không có các thành phần khác. “Về cơ bản gồm có” có nghĩa là bao gồm các thành phần bất kỳ được liệt kê sau cụm từ này, và được giới hạn ở các thành phần khác mà không cản trở hoặc ảnh hưởng đến phạm vi hoặc tác dụng được chỉ rõ trong phần mô tả về các thành phần đã liệt kê. Do đó, cụm từ “về cơ bản gồm có” dùng để chỉ các thành phần đã liệt kê được yêu cầu hoặc bắt buộc, nhưng các thành phần khác là tùy ý và có thể hoặc không thể có mặt tùy thuộc vào việc liệu chúng có ảnh hưởng đến phạm vi hoặc tác dụng của các thành phần đã liệt kê hay không.

Các từ “được ưu tiên” và “tốt hơn là” dùng để chỉ các điểm yêu cầu bảo hộ của sáng chế có thể tạo ra các lợi ích nhất định, trong các trường hợp cụ thể. Tuy nhiên, các điểm yêu cầu bảo hộ khác cũng được ưu tiên, trong các trường hợp tương tự hoặc các trường hợp khác. Ngoài ra, việc trích dẫn một hoặc nhiều điểm yêu cầu bảo hộ được ưu tiên không ngụ ý rằng các điểm yêu cầu bảo hộ khác là không hữu ích, và không được dự định để loại trừ các điểm yêu cầu bảo hộ khác khỏi phạm vi của sáng chế.

Trong bản mô tả này, dạng số ít “một” không chỉ được dự định là dùng để chỉ dạng số ít, mà còn bao gồm nhóm chung của các ví dụ cụ thể có thể được sử dụng để minh họa. Dạng số ít được sử dụng thay thế cho các thuật ngữ “ít nhất một” và “một hoặc nhiều”. Các cụm từ “ít nhất một” và “chứa ít nhất một” sau đây dùng để chỉ một mục bất kỳ trong số các mục trong danh sách và sự kết hợp bất kỳ của hai hoặc nhiều mục trong danh sách này.

Thuật ngữ “hoặc” thường được sử dụng theo nghĩa thông thường của nó bao gồm “và/hoặc”, trừ khi ngữ cảnh thể hiện rõ ràng theo cách khác.

Thuật ngữ “và/hoặc” dùng để chỉ một hoặc tất cả các thành phần đã được liệt kê hoặc cách kết hợp của một hoặc hai thành phần bất kỳ trong số các thành phần đã được liệt kê.

Ngoài ra, trong bản mô tả này, tất cả các số được giả định được biến đổi bởi thuật ngữ “khoảng” và theo các phương án nhất định, tốt hơn là, bằng thuật ngữ “chính xác”. Như được sử dụng trong bản mô tả, liên quan đến lượng đã được đo, thuật ngữ “khoảng” dùng để chỉ sự thay đổi về lượng đã được đo như mong đợi của người có hiểu biết trung bình thực hiện phép đo và tiến hành ở mức thận trọng tương xứng với mục đích của phép đo và độ chính xác của thiết bị đo được sử dụng. Trong bản mô tả này, “lên đến” một con số (ví dụ, lên đến 50) bao gồm cả số này (ví dụ, 50).

Ngoài ra, trong bản mô tả này, phần trích dẫn về các khoảng trị số bằng các điểm đầu mút bao gồm tất cả các số được gộp vào trong khoảng đó cũng như các điểm đầu mút (ví dụ, khoảng trị số nằm trong khoảng từ 1 đến 5 bao gồm 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, v.v.).

Thuật ngữ “nhiệt độ trong phòng” dùng để chỉ nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 25°C hoặc từ 22°C đến 25°C.

Trong bản mô tả này, khi một nhóm có mặt nhiều hơn một lần trong công thức được nêu trong bản mô tả này, thì mỗi nhóm được chọn “độc lập”, cho dù có nêu cụ thể hay không. Ví dụ, khi nhiều hơn một nhóm Q có mặt trong công thức, thì mỗi nhóm Q được chọn độc lập. Ngoài ra, các nhóm phụ được chứa trong các nhóm này cũng được chọn độc lập.

Phần tóm tắt nêu trên của sáng chế không được dự định để mô tả mỗi phương án được bộc lộ hoặc mỗi bước tiến hành của sáng chế. Phần mô tả này sau đó sẽ minh họa cụ thể hơn các phương án được nêu làm ví dụ. Trong một số phần trong toàn bộ bản mô tả, phần hướng dẫn được cung cấp thông qua danh sách các ví dụ, các ví dụ này có thể được sử dụng theo các cách kết hợp khác nhau. Trong mỗi trường hợp, danh sách đã

trích dẫn chỉ nên được hiểu là một nhóm đại diện và không nên được hiểu là chỉ gồm duy nhất một danh sách đó.

Sáng chế đề xuất chế phẩm xử lý không chứa flo dành cho lớp nền sợi, và cách sử dụng chế phẩm này. Chế phẩm xử lý theo sáng chế chứa ít nhất một hợp chất polycarbodiimit (tức là, hợp chất bao gồm một hoặc nhiều nhóm có công thức $(N=C=N)$), và tùy ý ít nhất một sáp parafin.

Chế phẩm xử lý theo sáng chế là hữu ích để xử lý lớp nền sợi để làm tăng tính kỵ nước của lớp nền. Trong bản mô tả này, lớp nền có tính kỵ nước nếu nó chứng minh được mức đánh giá độ bền phun ban đầu tối thiểu bằng ít nhất là 80, như được xác định bằng thử nghiệm đánh giá độ bền phun được mô tả trong phần ví dụ. Theo các phương án nhất định, mức đánh giá độ bền phun ban đầu ít nhất là 90, hoặc ít nhất là 100, như được xác định bằng thử nghiệm đánh giá độ bền phun được mô tả trong phần ví dụ.

Theo các phương án nhất định, lớp nền sợi được xử lý để cho chúng trở thành chất kỵ nước bền. Trong bản mô tả này, lớp nền có tính kỵ nước bền nếu nó chứng minh mức đánh giá độ bền phun bằng ít nhất là 50 sau 10 lần giặt, như được xác định bằng thử nghiệm đánh giá độ bền phun với các lần giặt (và số lần giặt tùy ý), được mô tả trong phần ví dụ. Theo các phương án nhất định, mức đánh giá độ bền phun ít nhất là 80 sau 10 lần giặt, hoặc ít nhất là 80 sau 20 lần giặt, như được xác định bằng thử nghiệm đánh giá độ bền phun với các lần giặt (và sấy khô tùy ý), được mô tả trong phần ví dụ.

Thông thường, lượng chế phẩm xử lý được sử dụng để thu được mức đánh giá độ bền phun ban đầu mong muốn và/hoặc mức đánh giá độ bền phun mong muốn sau khi giặt nhiều lần. Theo các phương án nhất định, lượng chế phẩm xử lý ít nhất là 0,1 phần trăm trọng lượng (% trọng lượng), hoặc ít nhất là 0,2% trọng lượng, hoặc ít nhất là 0,3% trọng lượng SOF (các chất rắn trên vải). Theo các phương án nhất định, lượng chế phẩm xử lý lên đến 2% trọng lượng, hoặc lên đến 1,5% trọng lượng, hoặc lên đến 1% trọng lượng SOF (các chất rắn trên vải).

Các lớp nền sợi được nêu làm ví dụ bao gồm vải sợi, da thuộc, thảm, giấy và vải không dệt.

Chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể ở dạng cô, có thể chứa nước với lượng lên đến 80 phần trăm trọng lượng (% trọng lượng), dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm xử lý cô. Theo cách khác, chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể ở dạng chế phẩm trộn sẵn, có thể chứa nước với lượng nhiều hơn 80% trọng lượng, hoặc ít nhất là 85% trọng lượng, hoặc ít nhất là 90% trọng lượng, hoặc ít nhất là 95% trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm xử lý trộn sẵn. Theo các phương án nhất định, chế phẩm xử lý trộn sẵn theo sáng chế chứa nước với lượng từ 98 đến 99% trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm xử lý trộn sẵn.

Sáp parafin

Chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể chứa ít nhất một sáp parafin. Theo các phương án nhất định, sáp parafin có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 40°C đến 75°C. Theo các phương án nhất định, sáp parafin có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 60°C đến 75°C.

Khi có mặt trong chế phẩm xử lý theo sáng chế, tổng lượng của một hoặc nhiều sáp parafin là lượng nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 70% trọng lượng, và tổng lượng của một hoặc nhiều hợp chất polycarbodiimit là lượng nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 70% trọng lượng. Theo các phương án nhất định, tổng lượng của một hoặc nhiều sáp parafin là lượng nằm trong khoảng từ 50% trọng lượng đến 70% trọng lượng, và tổng lượng của một hoặc nhiều hợp chất polycarbodiimit là lượng nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 50% trọng lượng. Các lượng này dựa trên tổng trọng lượng của các chất rắn trong chế phẩm xử lý (dưới dạng trộn sẵn hoặc dạng cô).

Polycarbodiimit và quy trình điều chế chúng

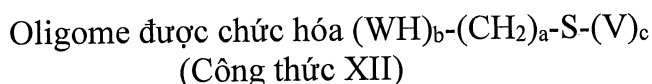
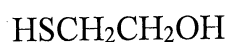
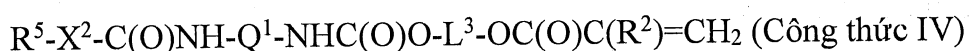
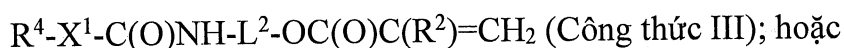
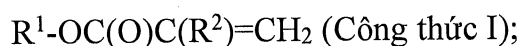
Theo các phương án nhất định, hợp chất polycarbodiimit hữu ích bao gồm ít nhất là hai nhóm hydrocacbon, mỗi nhóm có ít nhất 16 nguyên tử cacbon.

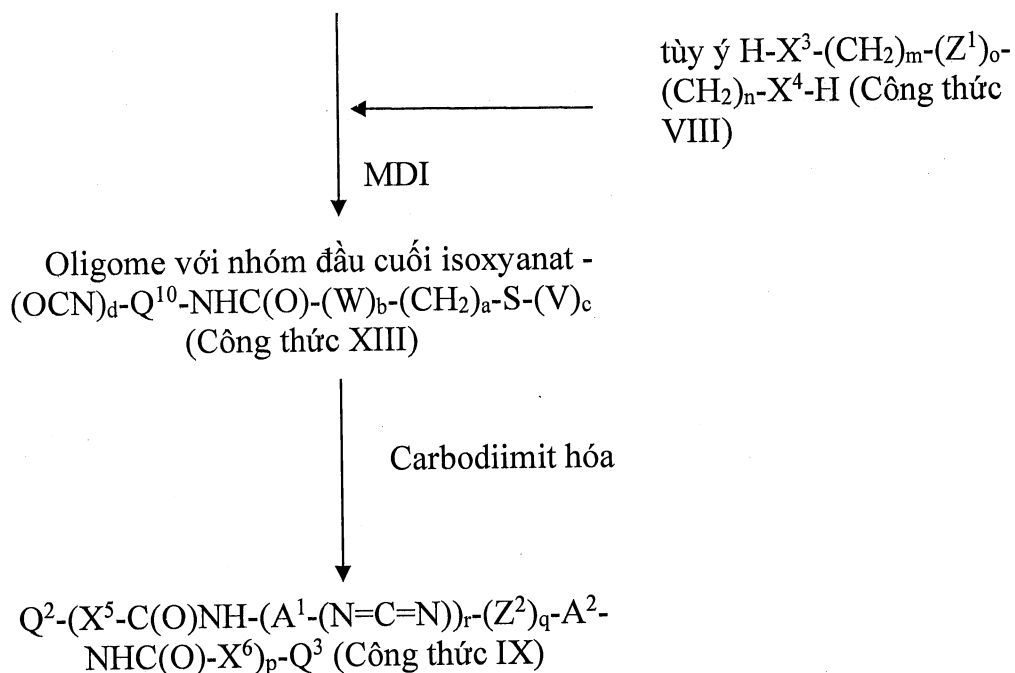
Theo các phương án nhất định, hợp chất polycarbodiimit hữu ích thu được từ phản ứng carbodiimit hóa (tức là, phản ứng tạo ra các nhóm (N=C=N)) của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa mà bao gồm ít nhất một oligome, trong đó oligome như vậy bao gồm ít nhất một (thường là, một) nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp, trong đó mỗi trong số ít nhất là hai đơn vị lặp bao gồm ít nhất một (thường là, một) nhóm hydrocacbon

có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định, lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon). Hợp chất polycarbodiimit được tạo thành theo phương pháp này có thể bao gồm các hợp chất với các nhóm cuối mà đều không phải là nhóm hydrocacbon có ít nhất là 16 nguyên tử cacbon.

Thông thường, hợp chất polycarbodiimit theo sáng chế, hoặc hỗn hợp của chúng, có thể được điều chế theo phản ứng ba bước, mặc dù nhìn chung sẽ không bắt buộc phải tách sản phẩm phản ứng sau các bước riêng lẻ. Tức là, phản ứng này có thể được tiến hành theo ba bước trong một bình phản ứng. Trong bước thứ nhất, oligome đã được chức hóa có ít nhất hai đơn vị lặp được điều chế. Trong bước thứ hai, oligome đã được chức hóa này được phản ứng với isoxyanat để tạo ra oligome chứa isoxyanat (tức là, oligome có ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp). Do đó, thuật ngữ “oligome được chức hóa” có nghĩa là oligome mà chứa nhóm chức có khả năng phản ứng với isoxyanat. Trong bước thứ ba, oligome chứa isoxyanat (tức là, oligome với nhóm cuối isoxyanat) còn được phản ứng trong phản ứng carbodimiit hóa để tạo ra polycarbodiimit. Do đó, sản phẩm phản ứng của bước thứ hai, tức là, oligome bao gồm ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp, có thể được tạo ra trong hỗn hợp phản ứng mà không cần phải tách ra (tức là, được tạo ra *in situ*).

Theo các phương án nhất định, polycarbodiimit theo sáng chế có thể được tạo ra bằng các sơ đồ phản ứng được nêu làm ví dụ sau đây:





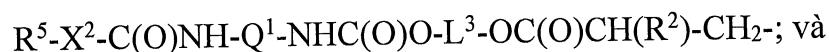
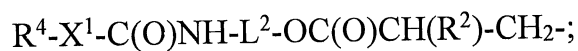
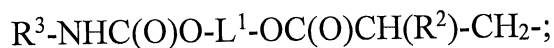
Sơ đồ này chỉ nêu làm ví dụ và không được xem là đại diện cho tất cả các phương án trong bản mô tả này, trong công thức XII và XIII:

W độc lập là NH, $N(R^6)$, hoặc O, trong đó R^6 là nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

Q^{10} là gốc isoxyanat;

S là lưu huỳnh; và

V được chọn từ:



hỗn hợp của chúng;

a là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10;

b là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5;

c là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 20; và

d là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5.

Phản ứng oligome hóa gốc tự do của các monome không bão hòa

Trong bước thứ nhất, oligome được chức hóa (tức là, phản ứng với isoxyanat) có ít nhất hai đơn vị lặp có thể được điều chế bằng phản ứng oligome hóa gốc tự do của một hoặc nhiều monome không bão hòa etylen, thường là monome không bão hòa không được flo hóa etylen, với chất chuyển mạch được chức hóa. Thông thường, các monome như vậy là monome (met)acrylat. Tức là, oligome chứa isoxyanat được sử dụng để tạo thành polycarbodiimit trong phản ứng carbodiimit hóa có thể bao gồm ít nhất là hai đơn vị lặp của ít nhất một monome (met)acrylat.

Theo các phương án nhất định, oligome và polycarbodiimit tạo thành bao gồm ít nhất là 70% trọng lượng, hoặc ít nhất là 80% trọng lượng, hoặc ít nhất là 85% trọng lượng, hoặc ít nhất là 90% trọng lượng, hoặc toàn bộ, các đơn vị lặp với ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định, lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon), dựa trên tổng trọng lượng của các oligome và polycarbodiimit.

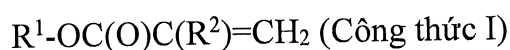
Theo các phương án nhất định, oligome được chức hóa có thể được điều chế bằng phản ứng oligome hóa gốc tự do của (i) một hoặc nhiều monome không bão hòa etylen (ví dụ, monome (met)acrylat) có nhóm thu được từ isoxyanat và mạch hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon, và (ii) một hoặc nhiều monome không bão hòa etylen có nhóm thu được từ isoxyanat và mạch hydrocacbon có ít hơn 16 nguyên tử cacbon, (iii) một hoặc nhiều monome không bão hòa etylen không có nhóm thu được từ isoxyanat nhưng có mạch hydrocacbon bằng ít nhất 16 nguyên tử cacbon và (iv) một hoặc nhiều monome không bão hòa etylen không có nhóm thu được từ isoxyanat và có mạch hydrocacbon có từ một đến 15 nguyên tử cacbon, với mercaptan được chức hóa hoặc không được chức hóa, với điều kiện là lượng của các monome có ít nhất 16 nguyên tử cacbon ít nhất là 70%, hoặc ít nhất là 80%, hoặc ít nhất là 85%, hoặc ít nhất là 90%, hoặc 100% của tổng lượng monome.

Theo các phương án nhất định, ít nhất là 70%, hoặc ít nhất là 80%, hoặc ít nhất là 85%, hoặc ít nhất là 90% trọng lượng của monome tổng số, hoặc toàn bộ, các monome được sử dụng để tạo thành các oligome và polycarbodiimit là monome (met)acrylat.

Ví dụ, theo các phương án nhất định, oligome thu được từ isoxyanat được tạo thành từ ít nhất là 70% (trọng lượng của monome tổng số) monome (met)acrylat có nhóm thu được từ isoxyanat và nhóm hydrocacbon có ít nhất là 16 nguyên tử cacbon. Theo các phương án nhất định, tất cả các monome (met)acrylat đều bao gồm nhóm thu được từ isoxyanat và nhóm hydrocacbon có ít nhất là 16 nguyên tử cacbon.

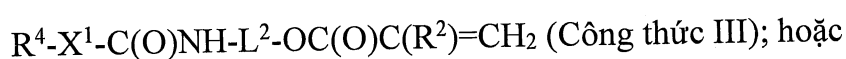
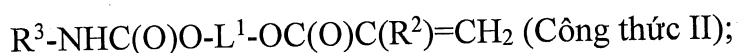
Các monome khác có thể được copolyme hóa với monome (met)acrylat bao gồm monome không bão hòa etylen khác như hydrocacbon olefin (bao gồm isopren, butadien, hoặc clopren), vinyl, alyl, hoặc vinyliden-halogenua (bao gồm vinyliden clorua hoặc vinyl clorua), styren và các dẫn xuất của nó, vinyleste (bao gồm vinylaxetat), alyleste (bao gồm alylaxetat), alkylvinyl, hoặc alkylalylete (bao gồm octadexylvinylete), nitril (bao gồm acrylonitril), maleat hoặc itaconat este (bao gồm di-octadexylitaconat), và (met)acrylamit (bao gồm octadexylacrylamit). Các monome với nhóm hydrocacbon có ít hơn 16 nguyên tử cacbon bao gồm metyl (met)acrylat, butyl (met)acrylat, etylhexyl (met)acrylat, dodexyl (met)acrylat, cũng như nhiều monome khác đã biết bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực liên quan.

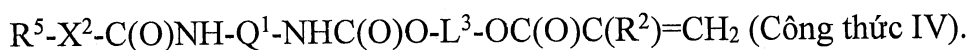
Theo các phương án nhất định, monome (met)acrylat được ưu tiên (để tạo thành oligome được chức hóa, sau đó được sử dụng để tạo thành oligome chứa isoxyanat) có công thức sau đây:



trong đó: R^1 bao gồm nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon); và R^2 là H hoặc CH_3 . Các ví dụ về nhóm R^1 bao gồm nhóm hydrocacbon có thể được mô tả cụ thể hơn bằng cách tham khảo các hợp chất có các công thức II, III, và IV sau đây. Ngoài ra, R^1 có thể là nhóm hydrocacbon, như nhóm octadexyl (C18), nhóm behenyl (C22), hoặc nhóm 2-tetradexyloctadexyl (C32).

Theo các phương án nhất định, monome (met)acrylat có công thức I được chọn từ một hoặc nhiều monome (met)acrylat có các công thức sau đây:





Trong các công thức II, III, và IV, mỗi R^2 độc lập là H hoặc CH_3 .

Trong các công thức II, III, và IV, R^3 , R^4 , và R^5 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (theo các phương án nhất định, lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon). Các ví dụ về nhóm hydrocacbon như vậy bao gồm nhóm hexadexyl (C16), nhóm octadexyl (C18), nhóm arachidyl (C20), nhóm behenyl (C22), nhóm lignoxeryl (C24), nhóm xeryl (C26), nhóm montanyl (C28), nhóm myrixyl (C30), nhóm 2-dodexylhexadexyl (mạch nhánh C28), nhóm 2-tetradexyloctadexyl (mạch nhánh C32), và các nhóm alkyl mạch thẳng dài có từ 30 đến 60 nguyên tử cacbon (có sẵn dưới nhãn hàng UNILIN). Theo các phương án nhất định, R^4 và R^5 có thể là mạch nhánh.

Trong các công thức II, III, và IV, L^1 , L^2 , và L^3 độc lập là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen (theo các phương án đã biết, nhóm arylen có từ 5 đến 12 nguyên tử cacbon), hoặc hỗn hợp của chúng. Các ví dụ về nhóm alkylen như vậy bao gồm $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ và các nhóm tương tự. Các ví dụ về nhóm arylen như vậy bao gồm phenyl, naphtyl, và các nhóm tương tự. Các ví dụ về các hỗn hợp của alkylen và nhóm arylen bao gồm benzyl, etylphenyl và các nhóm tương tự. Theo các phương án nhất định, L^1 , L^2 và L^3 độc lập là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon.

Trong các công thức II, III, và IV, X^1 và X^2 độc lập là S, $-NH-$, $-N(R^6)-$, hoặc O, trong đó R^6 là nhóm hydrocacbon (theo các phương án nhất định, nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Các ví dụ về R^6 nhóm hydrocacbon bao gồm các nhóm alkyl như methyl, ethyl, dexyl, octadexyl, và các nhóm tương tự.

Trong công thức IV, Q^1 là gốc isoxyanat hóa trị hai (tức là, diisoxyanat béo hoặc thơm mà không có 2 nhóm chức isoxyanat). Các ví dụ về các gốc hóa trị hai isoxyanat bao gồm 2,4-toluenyl và 4,4'-metylenbis(phenyl).

Lưu ý rằng monome (met)acrylat có các công thức II, III, và IV là các phương án cụ thể hơn của monome (met)acrylat có công thức I. Tức là, monome (met)acrylat có công thức II nằm trong phạm vi của công thức I, trong đó R^1 có công thức I là R^3-

NHC(O)O-L^1 -. Monome (met)acrylat có công thức III nằm trong phạm vi của công thức I, trong đó R^1 có công thức I là $\text{R}^4\text{-X}^1\text{-C(O)NH-L}^2$ -. Monome (met)acrylat có công thức IV nằm trong phạm vi của công thức I, trong đó R^1 là $\text{R}^5\text{-X}^2\text{-C(O)NH-Q}^1\text{-NHC(O)O-L}^3$ -.

Các ví dụ về monome (met)acrylat thích hợp có công thức I bao gồm các monome có các công thức II, III, và IV, cũng như octadexyl acrylat, octadexylmetacrylat, behenylacrylat, behenylmetacrylat, 2-tetradexyloctadexylacrylat, 2-tetradexyloctadexylmetacrylat, và các monome tương tự.

Các ví dụ về monome (met)acrylat thích hợp có công thức II bao gồm sản phẩm phản ứng của stearylisoxyanat với 2-hydroxyetyl(met)acrylat (ví dụ, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-NHC(O)O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)CH=CH}_2$), sản phẩm phản ứng của stearyl isoxyanat với 3-hydroxypropyl (met)acrylat, và sản phẩm phản ứng của stearylisoxyanat với 4-hydroxybutyl (met)acrylat.

Các ví dụ về monome (met)acrylat thích hợp có công thức III bao gồm sản phẩm phản ứng của isoxyanatoetyl(met)acrylat với rượu stearyl, sản phẩm phản ứng của isoxyanatoetyl(met)acrylat với rượu behenyl, và sản phẩm phản ứng của isoxyanatoetyl(met)acrylat với 2-tetradexyloctadecanol.

Các ví dụ về monome (met)acrylat thích hợp có công thức IV bao gồm sản phẩm phản ứng của 2,4'-toluen diisoxyanat (TDI) với rượu stearyl và 2-hydroxyetyl (met)acrylat, sản phẩm phản ứng của TDI với rượu stearyl và 3-hydroxypropyl (met)acrylat, sản phẩm phản ứng của TDI với rượu stearyl và 4-hydroxybutyl (met)acrylat, sản phẩm phản ứng của TDI với rượu behenyl và 2-hydroxyetyl (met)acrylat, và các monome tương tự.

Các kỹ thuật và điều kiện để tạo thành monome (met)acrylat được nêu trong bản mô tả này sẽ được biết rõ bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực liên quan. Ví dụ, chất phản ứng monome (met)acrylat thích hợp (ví dụ, hydroxy etyl acrylat) và chất phản ứng isoxyanat (ví dụ, stearyl isoxyanat) có thể được kết hợp khi có hoặc không có chất xúc tác thích hợp.

Chất xúc tác ở lượng thích hợp (ví dụ, 500 phần triệu (ppm)) có thể được sử dụng, nhưng không bắt buộc (cụ thể nếu nhiệt độ cao hơn được sử dụng). Các chất xúc tác được nêu làm ví dụ bao gồm dibutyl tindilaurat (DBTDL) và bismut neodecanoat (ví dụ, Shepherd Bicat 8108M, ABCR Bismut (III) neodecanoat, loại chất siêu dẫn, khoảng 60% trong axit neodecanoic (15-20% Bi), hoặc Strem Chemicals Bismut (III) neodecanoat, loại chất siêu dẫn, khoảng 60% trong axit neodecanoic (15-20% Bi)).

Phản ứng để tạo ra (met)acrylat bằng nhóm thu được từ isoxyanat thường có thể được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 100°C, hoặc từ 70°C đến 100°C, hoặc từ 75°C đến 95°C, tốt hơn là trong các điều kiện khô (ví dụ, không khí khô). Nếu không có chất xúc tác được sử dụng, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 70°C đến 100°C được ưu tiên. Thông thường, phản ứng được tiến hành trong thời gian từ 1 đến 24 giờ, hoặc từ 4 đến 15 giờ.

Để ngăn chặn phản ứng polyme hóa gốc không mong muốn trong khi tổng hợp, chất ổn định với lượng thích hợp (ví dụ, từ 50 đến 500 phần triệu (ppm)), như 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-toluen (BHT), 4-metoxyphecol (MOP), hoặc hydroquinon (HQ) có thể được sử dụng, nhưng không bắt buộc.

Monome (met)acrylat này có thể được sử dụng trong bước thứ nhất để tạo thành oligome được chức hóa (tức là, oligome chứa nhóm chức có khả năng phản ứng với isoxyanat) bằng phản ứng oligome hóa gốc tự do.

Phản ứng oligome hóa gốc tự do thường được tiến hành với sự có mặt của chất chuyển mạch được chức hóa amino hoặc hydroxyl một hoặc hai chức, để điều chế oligome được chức hóa một hoặc hai lần, một cách tương ứng. Các ví dụ về chất chuyển mạch đơn chức bao gồm 2-mercaptoetanol, 3-mercapto-2-butanol, 3-mercapto-2-propanol, 3-mercapto-1-propanol, và 2-mercapto-etylamin. Chất chuyển mạch đơn chức đặc biệt thích hợp là 2-mercaptoetanol. Các ví dụ về chất chuyển mạch hai chức bao gồm các chất chuyển mạch có hai nhóm hydroxyl hoặc amin hoặc một nhóm hydroxyl và một nhóm amin. Ví dụ thích hợp về chất chuyển mạch hai chức là 3-mercapto-1,2-propandirol (thioglyxerol).

Theo các phương án nhất định, chất chuyển mạch là mercaptan, được chức hóa với ít nhất một nhóm phản ứng với isoxyanat. Theo các phương án nhất định, chất chuyển mạch là mercaptan, được chức hóa với ít nhất một nhóm rượu hoặc nhóm amin. Theo các phương án nhất định, chất chuyển mạch là mercaptan mà không được chức hóa.

Theo các phương án nhất định, các mercaptan không có chức được sử dụng, tức là, mercaptan không chứa nhóm phản ứng với isoxyanat bổ sung (ví dụ, nhóm hydroxy). Để tạo thành oligome được chức hóa với các mercaptan như vậy, mercaptan không có chức được phản ứng với hỗn hợp của các (met)acrylat, trong đó ít nhất một (met)acrylat có nhóm chức có khả năng phản ứng với nhóm isoxyanat. Các ví dụ về mercaptan không được chức hóa bao gồm octylmercaptan, dodexylmercaptan, octadexylmercaptopropionat, và octadexylmercaptan. Các ví dụ về (met)acrylat được chức hóa có khả năng phản ứng với nhóm isoxyanat là 2-hydroxy etyl (met)acrylat, 3-hydroxypropyl (met)acrylat, và 4-hydroxybutyl (met)acrylat.

Để điều chế oligome được chức hóa, chất khơi mào gốc tự do có thể được sử dụng để khởi đầu phản ứng oligome hóa. Chất khơi mào gốc tự do bao gồm các chất đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và bao gồm, cụ thể là, các hợp chất azo như 2,2'-azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) và 2,2'-azobis(2-xyanopentan), và các hợp chất tương tự, hydroperoxit như cumen, t-butyl- và t-amyl-hydroperoxit, và các hợp chất tương tự, peroxyeste như t-butylperbenzoat, di-t-butylperoxyphtalat, và các hợp chất tương tự, và diaxylperoxit như benzoyl peroxit, lauroyl peroxit, và các hợp chất tương tự.

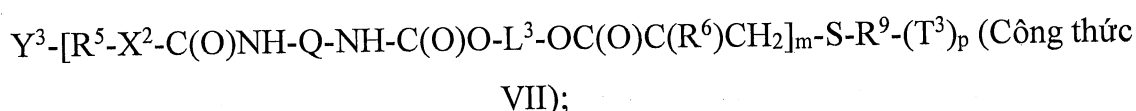
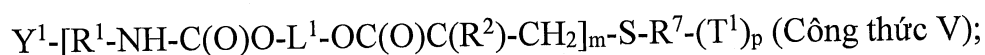
Phản ứng oligome hóa để tạo ra oligome được chức hóa có thể được tiến hành trong các loại dung môi khác nhau thích hợp đối với các phản ứng gốc tự do hữu cơ. Các dung môi đặc biệt thích hợp là các dung môi không cản trở phản ứng với isoxyanat trong các bước tiếp theo để tạo ra polycarbodiimit. Chất phản ứng có thể có trong dung môi ở nồng độ thích hợp bất kỳ, ví dụ, từ khoảng 5 phần trăm đến khoảng 90 phần trăm trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của hỗn hợp phản ứng. Các ví dụ về các dung môi thích hợp bao gồm hydrocacbon béo và vòng béo (ví dụ, hexan, heptan, xyclohexan), ete (ví dụ, dietylete, glym, diglym, diisopropyl ete), este (ví dụ, etylaxetat,

butylaxetat), keton (ví dụ, axeton, metyletyl keton, metyl isobutyl keton), và hỗn hợp của chúng.

Phản ứng oligome hóa để tạo ra oligome được chức hóa có thể được tiến hành ở nhiệt độ thích hợp để tiến hành phản ứng oligome hóa gốc tự do. Nhiệt độ và dung môi cụ thể để sử dụng có thể được lựa chọn dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực liên quan dựa trên các yếu tố như độ tan của các chất phản ứng, nhiệt độ cần thiết để sử dụng chất khơi mào cụ thể, trọng lượng phân tử mong muốn, và các yếu tố tương tự. Trong khi không thể liệt kê một nhiệt độ cụ thể phù hợp cho tất cả các chất khơi mào và tất cả các dung môi, nhiệt độ thích hợp thông thường là 30°C và 150°C. Theo các phương án nhất định, nhiệt độ này là 55°C và 90°C, hoặc 75°C và 80°C. Thời gian phản ứng thường nằm trong khoảng từ 1 đến 24 giờ, và thường nằm trong khoảng từ 4 đến 15 giờ.

Theo các phương án nhất định, oligome được tạo thành bằng phản ứng oligome hóa của mercaptan với monome (met)acrylat bao gồm nhóm thu được từ isoxyanat (ví dụ, nhóm uretan hoặc nhóm urê) và nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên đến 60 nguyên tử cacbon), trong đó tỷ lệ mol giữa mercaptan và (met)acrylat là từ 1:4 đến 1:20, hoặc tỷ lệ mol giữa mercaptan và (met)acrylat là từ 1:8 đến 1:16.

Theo các phương án nhất định, oligome có ít nhất một trong số các công thức sau đây:



Trong các công thức V, VI và VII, Y^1 , Y^2 và Y^3 , một cách tương ứng, độc lập là H hoặc gốc khơi mào. Gốc khơi mào này có thể là gốc của chất khơi mào gốc tự do, như các hợp chất azo, như 2,2'-azobis(2-metylbutyronitril), 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) và 2,2'-azobis(2-xyanopentan) và các hợp chất tương tự, hydroperoxit như cumen, t-butyl và t-amyl-hydroperoxit, peroxyeste như t-butylperbenzoat và di-t-

butylperoxyphthalat, diaxylperoxit như benzoyl peroxit và lauroyl peroxit. Ví dụ, nếu chất khơi mào gốc tự do được sử dụng khi tạo thành các oligome là 2,2'-azobis(2-methylbutyronitril) (chất khơi mào V-59), có công thức cấu tạo sau đây $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})-\text{CH}_2\text{CH}_3$, gốc này được cho là $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})-\text{CH}_2\text{CH}_3$, mặc dù có thể là các đoạn khác của chất khơi mào tạo thành gốc.

Trong các công thức V, VI và VII, R^1 , R^3 và R^5 , một cách tương ứng, độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên đến 60 nguyên tử cacbon, và theo một số phương án lên đến 30 nguyên tử cacbon), như được mô tả ở trên trong các công thức I, II, III và IV.

Trong các công thức V, VI và VII, R^2 , R^4 và R^6 , một cách tương ứng, độc lập là H hoặc CH_3 .

Trong các công thức V, VI và VII, L^1 , L^2 và L^3 , một cách tương ứng, độc lập là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen (theo các phương án nhất định, nhóm arylen có từ 5 đến 12 nguyên tử cacbon), hoặc hỗn hợp của chúng, như được mô tả ở trên trong các công thức I, II, III và IV.

Trong các công thức VI và VII, X^1 và X^2 độc lập là O, S, $-\text{NH}$, hoặc $-\text{N}(\text{R}^{10})$, trong đó R^{10} là nhóm hydrocacbon (theo các phương án nhất định, nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, như được mô tả ở trên trong các công thức III và IV.

Trong công thức VII, Q là gốc isoxyanat hóa trị hai, như được mô tả ở trên trong công thức IV.

Trong các công thức V, VI và VII, mỗi m độc lập là các số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 20. Theo các phương án nhất định, m là các số nguyên nằm trong khoảng từ 4 đến 20.

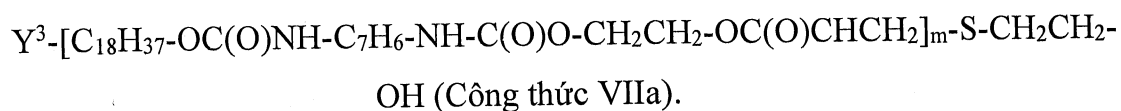
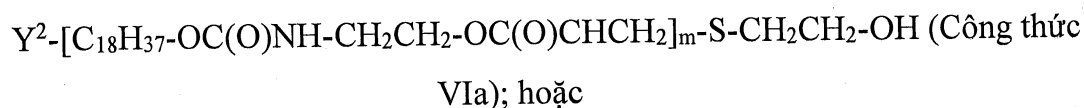
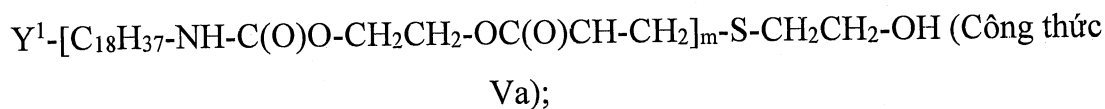
Trong các công thức V, VI và VII, R^7 , R^8 và R^9 độc lập là nhóm liên kết hóa trị hai hoặc hóa trị ba có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon.

Trong các công thức V, VI và VII, T^1 , T^2 và T^3 độc lập là $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ hoặc $-\text{NH}(\text{R}^{11})$, trong đó R^{11} là nhóm hydrocacbon H (theo các phương án nhất định, nhóm alkyl) có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon.

Trong các công thức V, VI và VII, mỗi p độc lập là 1 hoặc 2.

Trong các công thức V, VI và VII, S là lưu huỳnh.

Theo các phương án nhất định, oligome có ít nhất một trong các công thức sau:



Trong các công thức Va, VIa và VIIa, Y^1 , Y^2 và Y^3 độc lập là gốc khơi mào như được mô tả ở trên.

Trong các công thức Va, VIa và VIIa, mỗi m độc lập là các số nguyên nằm trong khoảng từ 4 đến 20; và

Trong các công thức Va, VIa và VIIa, S là lưu huỳnh.

Các hợp chất có công thức Va nằm trong phạm vi của các hợp chất có công thức V. Các hợp chất có công thức VIa nằm trong phạm vi của các hợp chất có công thức VI. Các hợp chất có công thức VIIa nằm trong phạm vi của các hợp chất có công thức VII.

Phản ứng ngưng tụ của oligome được chức hóa để tạo thành oligome chứa isoxyanat

Trong bước thứ hai, oligome chứa isoxyanat (tức là, oligome isoxyanat có ít nhất một nhóm cuối isoxyanat) được điều chế bằng phản ứng ngưng tụ của oligome được chức hóa (tức là, phản ứng với isoxyanat) với lượng dư của polyisoxyanat. Polyisoxyanat có thể là isoxyanat có hai chức, ba chức, hoặc nhiều hơn. Polyisoxyanat cũng có thể bao gồm các hợp chất polyme với 4 isoxyanat hoặc nhiều hơn hoặc hợp chất không polyme với 4 isoxyanat hoặc nhiều hơn. Sản phẩm phản ứng của phản ứng ngưng tụ này thường là hỗn hợp của các oligome chứa isoxyanat.

Các ví dụ về diisoxyanat bao gồm 4,4'-metylendiphenylendiisoxyanat (MDI), 2,4-toluendiisoxyanat, 2,6-toluen diisoxyanat, o, m, và p-xylylen diisoxyanat, 4,4'-diisoxyanatodiphenylete, 3,3'-diclo-4,4'-diisoxyanatodiphenylmetan, 4,4'-

diphenyldiisoxyanat, 4,4'-diisoxyanatodibenzyl, 3,3'-dimetoxo-4,4'-diisoxyanatodiphenyl, 3,3'-dimetyl-4,4'-diisoxyanatodiphenyl, 2,2'-diclo-5,5'-dimetoxo-4,4'-diisoxyanato diphenyl, 1,3-diisoxyanatobenzen, 1,2-naphtylen diisoxyanat, 4-clo-1,2-naphtylen diisoxyanat, 1,3-naphtylen diisoxyanat, và 1,8-dinitro-2,7-naphtylen diisoxyanat; diisoxyanat vòng no như 3-isoxyanatometyl-3,5,5-trimetylxcyclohexylisoxyanat; 3-isoxyanatometyl-3,5,5-trimetylxcyclohexylisoxyanat; diisoxyanat béo như 1,6-hexametylendiisoxyanat, 2,2,4-trimetyl-1,6-hexametylendiisoxyanat, và 1,2-etylendiisoxyanat; diisoxyanat vòng như isophoron diisoxyanat (IPDI) và dixyclohexylmetan-4,4'-diisoxyanat. Các ví dụ về triisoxyanat bao gồm triisoxyanat béo như 1,3,6-hexametylen triisoxyanat và triisoxyanat thơm như tri-(4-isoxyanatophenyl)-metan. Các ví dụ về isoxyanat polyme bao gồm polymetylenpolyphenylisoxyanat (PAPI).

Các isoxyanat đặc biệt thích hợp là các isoxyanat thơm, bao gồm MDI và PAPI. Diisoxyanat đặc biệt thích hợp là các isoxyanat thơm, bao gồm MDI.

Theo các phương án nhất định, ngoài oligome được chức hóa (phản ứng với isoxyanat), ít nhất một hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung có thể được sử dụng khi tạo thành các oligome chứa isoxyanat. Theo các phương án nhất định, lên đến 50 phần trăm trọng lượng (% trọng lượng), hoặc lên đến 30% trọng lượng, hoặc lên đến 20% trọng lượng, dựa trên trọng lượng của chất phản ứng rắn, của các hợp chất phản ứng với isoxyanat này có thể được sử dụng khi tạo thành các oligome chứa isoxyanat và các polycarbodiimit tạo thành.

Các hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung này có thể bao gồm: nhóm hydrocacbon có 2 đến 60 nguyên tử cacbon; đoạn polydimetylsiloxan có trọng lượng phân tử trung bình bằng ít nhất là 200; nhóm polyoxyalkylen hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp alkylen oxit, trong đó đơn vị alkylenoxit có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon; hoặc hỗn hợp của chúng.

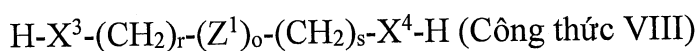
Các hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung này thường là các hợp chất chứa một hoặc hai nhóm phản ứng với isoxyanat và bao gồm rượu đơn và hai, ba, và đa chức, thiol, và amin. Các hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung là hợp chất không được flo hóa. Hợp chất đơn hoặc hỗn hợp của các hợp chất khác nhau có thể được sử dụng.

Các ví dụ bao gồm alkanol, như metanol, etanol, rượu n-propyl, rượu isopropyl, rượu n-butyl, rượu isobutyl, rượu t-butyl, rượu n-amyl, rượu t-amyl, 2-ethylhexanol, glycidol, rượu (iso)stearyl, rượu behenyl, alkanol mạch nhánh dài, như rượu Guerbet (2-alkyl alkanol có các mạch alkyl từ C-14 đến C-32 alkyl, có sẵn từ Sasol, Germany), các rượu bao gồm các nhóm poly(oxyalkylen), như metyl hoặc etyl ete của polyetylen glycol, metyl hoặc etyl ete được ngắt mạch hydroxyl của copolyme khối hoặc ngẫu nhiên của các rượu chứa nhóm etylenoxit và/hoặc propylenoxit và polysiloxan (ví dụ, polydimetylsiloxan). Các ví dụ khác bao gồm diol, như 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1-10-decandiol, 4,4'-isopropyliden diphenol (Bisphenol A), glyxerol, pentaerytritol, dipentaerytritol; polyeste diol, như polycaprolacton diol, dime diol của axit béo và poly(oxy)alkylendiol với nhóm oxyalkylen có từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon, như $-OCH_2CH_2-$, $-O(CH_2)_4-$, $-OCH_2CH_2CH_2-$, $-OCH(CH_3)CH_2-$, và $-OCH(CH_3)CH(CH_3)-$ (các đơn vị oxyalkylen trong poly(oxyalkylen) nêu trên có thể là giống nhau, như trong polypropylen glycol, hoặc có mặt dưới dạng hỗn hợp), và este diol, như diol chứa glyxerol monostearat và polysiloxan (ví dụ, chứa polydimetylsiloxan).

Các hợp chất phản ứng với isoxyanat thích hợp khác bao gồm các hợp chất chứa amin, như octadexylamin, di(octadexyl)amin, 1,6-hexametylendiamin, polyetylenoxit được ngắt mạch amin hoặc propylenoxit hoặc copolyme của chúng, metyl hoặc etylete được ngắt mạch amino của polyetylenoxit hoặc polypropylenoxit hoặc copolyme của chúng và polysiloxan được ngắt mạch nhóm amino, ví dụ, polydimetylsiloxan.

Các hợp chất phản ứng với isoxyanat thích hợp khác bao gồm các hợp chất chứa thiol, như octadexylmercaptan, dodexylmercaptan, octadexylmercaptopropionat, 1,4-butandithiol, và 1,6-hexandithiol.

Theo các phương án nhất định, hợp chất hai chức phản ứng với isoxyanat bổ sung có công thức sau:



Trong công thức VIII, X^3 và X^4 độc lập là S, -NH, -N(R¹⁰) hoặc O, trong đó R¹⁰ là nhóm hydrocacbon (theo các phương án nhất định, nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên

tử cacbon. Các ví dụ về nhóm hydrocacbon R^{10} bao gồm các nhóm alkyl như metyl, etyl, dexyl, octadexyl, và các nhóm tương tự.

Trong công thức VIII, r và s độc lập là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 12 (và theo các phương án nhất định, từ 1 đến 10).

Trong công thức VIII, o là 0 hoặc 1.

Trong công thức VIII, Z^1 được chọn từ: nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; nhóm polydimetylsiloxan hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp dimetylsiloxan; nhóm alkylen oxit hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp alkylen oxit; và hỗn hợp của chúng. Các ví dụ về nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh bao gồm $-C_2H_4-$, $-C_3H_6-$, $-C_4H_8-$, và các nhóm tương tự. Các ví dụ về nhóm polydimetylsiloxan hóa trị hai bao gồm $-CH_2CH_2CH_2(Si(CH_3)_2O)_q-CH_2CH_2CH_2-$, trong đó q là các số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 100. Các ví dụ về các nhóm alkylen oxit hóa trị hai bao gồm $-(CH_2CH_2O)_q-$, trong đó q là các số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 100.

Các ví dụ về các hợp chất có công thức VIII bao gồm etylenglycol, 1,10-decandiol, 1,6-hexametylendiamin, polyetylenglycol với MW nằm trong khoảng từ 200 đến 1000, và các hợp chất tương tự.

Các hợp chất phản ứng với isoxyanat có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp với nhau.

Theo cách khác, các hợp chất phản ứng với isoxyanat, như các hợp chất hai chức có công thức VIII có thể được dùng trong hỗn hợp phản ứng carbodimit hóa (bước 3, được thảo luận dưới đây).

Bước thứ hai tạo thành oligome chứa isoxyanat bằng phản ứng ngưng tụ có thể được tiến hành trong các điều kiện thông thường đã biết rõ bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực liên quan. Theo các phương án nhất định, phản ứng ngưng tụ được tiến hành trong các điều kiện khô trong dung môi phân cực như etylaxetat, axeton, metyl isobutyl keton, và các điều kiện tương tự. Nhiệt độ phản ứng thích hợp sẽ được xác định dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực liên quan dựa trên chất phản ứng, dung môi cụ thể, và các chất xúc tác được sử dụng. Trong khi không thể liệt kê một

nhệt độ cụ thể phù hợp cho tất cả các trường hợp, nhiệt độ thích hợp thông thường là nhiệt độ trong phòng đến 120°C.

Theo các phương án nhất định, phản ứng ngưng tụ được tiến hành mà không có chất xúc tác. Theo các phương án nhất định, phản ứng ngưng tụ được tiến hành khi có mặt chất xúc tác; các chất xúc tác này cũng đã biết bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực liên quan và bao gồm, ví dụ, chất xúc tác thiếc, như dibutyltindilaurat hoặc tinooctat.

Theo các phương án nhất định, trọng lượng phân tử trung bình của oligome được chức hóa (và các oligome chứa isoxyanat tạo thành) có thể ít nhất là 600, hoặc ít nhất là 1500, hoặc ít nhất là 2000 Dalton.

Theo các phương án nhất định, trọng lượng phân tử trung bình của oligome được chức hóa (và các oligome chứa isoxyanat tạo thành) có thể lên đến 50000, hoặc lên đến 30000, hoặc lên đến 10000 Dalton.

Phản ứng carbodiimit hóa của các oligome chứa isoxyanat

Hợp chất polycarbodiimit theo sáng chế có thể được tạo thành bằng phản ứng ngưng tụ của các oligome có ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp, với sự có mặt của chất xúc tác thích hợp.

Các ví dụ đại diện về chất xúc tác thích hợp được mô tả, ví dụ, trong patent Mỹ số 2,941,988, patent Mỹ số 3,862,989, và patent Mỹ số 3,896,251. Các ví dụ bao gồm 3-metyl-1-phenyl-2-phospholen-1-oxit (MPPO), 1-etyl-3-phospholin, 1-etyl-3-metyl-3-phospholin-1-oxit, 1-etyl-3-metyl-3-phospholin-1-sulfua, 1-etyl-3-metyl-phospholidin, 1-etyl-3-metyl-phospholidin-1-oxit, 3-metyl-1-phenyl-3-phospholin-1-oxit và terpen alkyl hai vòng hoặc hydrocarbyl aryl phosphin oxit hoặc camphen phenyl phosphin oxit.

Lượng cụ thể của chất xúc tác được sử dụng sẽ phụ thuộc nhiều vào độ phản ứng của chính chất xúc tác và isoxyanat. Khoảng nồng độ từ 0,05 đến 5 phần của chất xúc tác trên mỗi 100 phần oligome có ít nhất một nhóm isoxyanat thường là thích hợp.

Theo các phương án nhất định, ngoài các oligome chứa isoxyanat (các oligome đó bao gồm ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp, trong đó mỗi trong số các đơn vị lặp bao gồm ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử

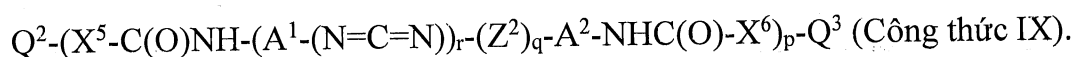
cacbon), hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa còn có thể chứa các hợp chất isoxyanat bổ sung khác với oligome chứa isoxyanat. Các hợp chất isoxyanat bổ sung này bao gồm mono-isoxyanat cũng như di, tri, hoặc poly-isoxyanat, như các hợp chất được mô tả ở trên, bao gồm ví dụ, MDI và PAPI.

Theo các phương án nhất định, lên đến 90 phần trăm trọng lượng (% trọng lượng), hoặc lên đến 70% trọng lượng, hoặc lên đến 50% trọng lượng, hoặc lên đến 30% trọng lượng, hoặc lên đến 20% trọng lượng, dựa trên trọng lượng của chất phản ứng rắn, của các hợp chất isoxyanat bổ sung này có thể được sử dụng khi tạo thành các polycarbodiimit.

Bước carbodiimit hóa thứ ba này có thể được tiến hành trong các điều kiện thông thường đã biết bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực liên quan. Theo các phương án nhất định, phản ứng carbodiimit hóa được tiến hành trong các điều kiện khô trong dung môi phân cực như etylaxetat, axeton, metyl isobutyl keton, và các dung môi tương tự. Nhiệt độ phản ứng thích hợp sẽ dễ dàng được xác định bởi người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực liên quan dựa trên chất phản ứng, dung môi, và các chất xúc tác cụ thể được sử dụng. Trong khi không thể liệt kê một nhiệt độ cụ thể phù hợp cho tất cả các trường hợp, nhiệt độ thích hợp thông thường là từ 70°C đến 100°C. Theo các phương án nhất định, phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 75°C đến 95°C.

Theo một phương án của quy trình ba bước, các bước 2 và 3 được tiến hành đồng thời. Tức là, phản ứng ngưng tụ (bước 2) và phản ứng carbodiimit hóa (bước 3) được tiến hành đồng thời.

Theo các phương án nhất định, hợp chất polycarbodiimit có công thức sau:



Trong công thức IX, X^5 và X^6 độc lập là S, -NH, -N(R¹¹), hoặc O, trong đó R¹¹ là nhóm hydrocacbon (ví dụ, nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Theo các phương án nhất định, trong công thức IX, X^5 và X^6 độc lập là -NH, -N(R¹¹), hoặc O, trong đó R¹¹ là nhóm hydrocacbon (ví dụ, nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Các ví dụ về các nhóm alkyl R¹¹ bao gồm metyl, etyl, octyl và octadexyl. Theo các phương án nhất định, trong công thức IX, X^5 và X^6 đều là O (oxy).

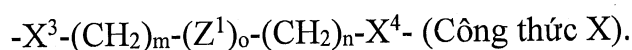
Trong công thức IX, A^1 và A^2 độc lập là gốc của hợp chất diisoxyanat hữu cơ thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat từ đó. Các ví dụ về diisoxyanat này bao gồm 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat), polymetylen polyphenylisoxyanat, hoặc 2,4-toluen diisoxyanat. Theo các phương án nhất định, trong công thức IX, A^1 và A^2 độc lập là gốc của hợp chất diisoxyanat hữu cơ được chọn từ 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat), polymetylen polyphenylisoxyanat, và hỗn hợp của chúng. Trong trường hợp này, “gốc” thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat tạo ra các hợp chất diisoxyanat hữu cơ. Theo các phương án nhất định, trong công thức IX, A^1 và A^2 độc lập là gốc 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat từ đó.

Trong công thức IX, $q = 0$ hoặc 1. Theo các phương án nhất định, q là 0.

Trong công thức IX, p là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10. Theo các phương án nhất định, p là 1.

Trong công thức IX, r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 20. Theo các phương án nhất định, trong công thức IX, r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 10. Theo các phương án nhất định, r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 4 đến 10.

Trong công thức IX, Z^2 là nhóm hóa trị hai có công thức:



Trong công thức X (là nhóm Z^2 hóa trị hai có công thức IX), X^3 và X^4 độc lập là S, -NH, -N(R^{11}), hoặc O, trong đó R^{11} là nhóm hydrocacbon (ví dụ, nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Các ví dụ về các nhóm alkyl R^{11} bao gồm metyl, etyl, octyl, và octadexyl.

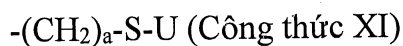
Trong công thức X (là nhóm Z^2 hóa trị hai có công thức IX), m và n độc lập là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 12 (và theo các phương án nhất định, từ 1 đến 10).

Trong công thức X (là nhóm Z^2 hóa trị hai có công thức IX), o là 0 hoặc 1.

Trong công thức X (là nhóm Z^2 hóa trị hai có công thức IX), Z^1 được chọn từ: nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; nhóm

polydimethylsiloxan hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp dimethylsiloxan; nhóm alkylen oxit hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp alkylen oxit; và hỗn hợp của chúng.

Trong công thức IX, Q^2 và Q^3 độc lập được chọn từ: nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon); và nhóm có công thức:



với điều kiện là Q^2 và Q^3 đều không phải là nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon.

Theo các phương án nhất định về các hợp chất có công thức IX, Q^2 và Q^3 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon). Các ví dụ về nhóm hydrocacbon như vậy bao gồm nhóm octadexyl (C18), nhóm arachidyl (C20), nhóm behenyl (C22), nhóm lignoxeryl (C24), nhóm xeryl (C26), nhóm montanyl (C28), hoặc nhóm myrixyl (C30), nhóm 2-dodexylhexadexyl (mạch nhánh C28), nhóm 2-tetradexyloctadexyl (mạch nhánh C32), các nhóm alkyl mạch thẳng dài có từ 30 đến 60 nguyên tử cacbon (có sẵn dưới thương hiệu UNILIN). Theo các phương án nhất định, nhóm hydrocacbon như vậy được chọn từ nhóm bao gồm nhóm octadexyl, nhóm behenyl, và nhóm 2-tetradexyloctadexyl.

Theo các phương án nhất định về các hợp chất có công thức IX, Q^2 và Q^3 độc lập là nhóm có công thức $-(CH_2)_a-S-U$ (Công thức XI).

Trong công thức XI (là một nhóm trong số các nhóm Q^2 và/hoặc Q^3 có công thức IX), “a” là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10. Theo các phương án nhất định, trị số “a” là 2.

Trong công thức XI (là một trong số các nhóm Q^2 và/hoặc Q^3 có công thức IX), S là lưu huỳnh.

Trong công thức XI (là một trong số các nhóm Q^2 và/hoặc Q^3 có công thức IX), U được chọn từ: oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon);

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat chứa uretan, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon); oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat chứa ure, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon); và hỗn hợp của chúng.

Trong công thức XI (là một trong số các nhóm Q^2 và/hoặc Q^3 có công thức IX), U là oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome được chọn từ nhóm bao gồm: octadexyl(met)acrylat; behenyl(met)acrylat; (met)acrylat có lên đến 30 nguyên tử cacbon trong mạch hydrocacbon; sản phẩm phản ứng của octadexyl isoxyanat với 4-hydroxybutyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của octadexyl isoxyanat với 2-hydroxyetyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của octadexyl isoxyanat với 3-hydroxypropyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của octadecanol với 2-isoxyanatoetyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của rượu behenyl với 2-isoxyanatoetyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với octadecanol và 2-hydroxyetyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với rượu behenyl và 2-hydroxyetyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với octadecanol và 4-hydroxybutyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với rượu behenyl và 4-hydroxybutyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với octadecanol và 3-hydroxypropyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với rượu behenyl và 3-hydroxypropyl (met)acrylat; và hỗn hợp của chúng.

Trong công thức XI (là một trong số các nhóm Q^2 và/hoặc Q^3 có công thức IX), U là oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome được chọn từ octadexyl(met)acrylat, behenyl(met)acrylat, 2-tetradexyloctadexyl(met)acrylat, và hỗn hợp của chúng.

Theo các phương án nhất định, U là oligome có từ 4 đến 20 đơn vị lặp của octadexylacrylat.

Theo các phương án nhất định, U là oligome có từ 4 đến 20 đơn vị lặp của sản phẩm phản ứng của octadecanol với 2-isoxyanatoetyl (met)acrylat.

Theo các phương án nhất định, hợp chất polycarbodiimit có công thức IX có thể được sử dụng trong chế phẩm hoặc phương pháp xử lý, trong đó: mỗi X^5 và X^6 là O; mỗi A^1 và A^2 là gốc 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat từ đó; $q = 0$; p là 1; r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 4 đến 10; và Q^2 và Q^3 độc lập có công thức $(CH_2)_a-S-U$ (Công thức XI), trong đó a là 2, S là lưu huỳnh, và U là oligome có từ 4 đến 20 đơn vị lặp của octadexyl acrylat.

Theo các phương án nhất định, hợp chất polycarbodiimit có công thức IX có thể được sử dụng trong chế phẩm hoặc phương pháp xử lý, trong đó: mỗi X^5 và X^6 là O; mỗi A^1 và A^2 là gốc 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat từ đó; $q = 0$; p là 1; r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 4 đến 10; và Q^2 và Q^3 độc lập có công thức $(CH_2)_a-S-U$ (Công thức XI), trong đó a là 2, S là lưu huỳnh, và U là oligome có từ 4 đến 20 đơn vị lặp của sản phẩm phản ứng của octadecanol với 2-isoxyanato etyl (met)acrylat.

Các ví dụ cụ thể về hợp chất polycarbodiimit có công thức IX có thể thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của oligome mà bao gồm ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp, trong đó mỗi trong số các đơn vị lặp bao gồm ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon. Oligome này với nhóm cuối isoxyanat có thể tạo thành từ diisoxyanat và oligome acrylat với sự có mặt của chất xúc tác gây ra sự carbodiimit hóa sau đó. Trong các ví dụ này, oligome bao gồm ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp được tạo ra trong hỗn hợp phản ứng mà không được tách ra (tức là, được tạo ra *in situ*).

Ví dụ, hợp chất polycarbodiimit có thể thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa chứa 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) (MDI) và oligome acrylat được chức hóa. Isoxyanat và oligome acrylat được chức hóa như vậy có thể có mặt trong hỗn hợp phản ứng theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 2:1 đến 10:1. Các ví dụ về hỗn hợp này được mô tả trong các ví dụ 1, 2, và 6 trong phần ví dụ.

Các ví dụ về oligome acrylat được chức hóa được sử dụng để tạo thành oligome chứa isoxyanat bao gồm các oligome được tạo thành, ví dụ, bằng phản ứng của hỗn hợp phản ứng oligome hóa chứa: (1) mercaptoetanol và octadexyl acrylat theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20 (phản ứng này được minh họa bởi ví dụ 1 trong phần ví

dụ); (2) mercaptoetanol và sản phẩm phản ứng của octadexyl isoxyanat (tức là, stearyl isoxyanat) với 2-hydroxyetyl (met)acrylat, trong đó mercaptoetanol và sản phẩm phản ứng (ví dụ, $C_{18}H_{37}-NHC(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH=CH_2$) được phản ứng theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20 (phản ứng này được minh họa bởi ví dụ 2 trong phần ví dụ); và (3) mercaptoetanol và sản phẩm phản ứng của octadecanol (tức là, rượu stearyl) với 2-isoxyanato etyl (met)acrylat, trong đó mercaptoetanol và sản phẩm phản ứng (monome có công thức III, $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$, trong đó R^4 là stearyl, $X^1 = O$, $L^2 = \text{etyl}$, và $R^2 = H$) được phản ứng theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20 (phản ứng này được minh họa trong ví dụ 6 trong phần ví dụ).

Chế phẩm xử lý

Chế phẩm xử lý gồm một hoặc nhiều hợp chất polycarbodiimit, và tùy ý một hoặc nhiều sáp parafin, tốt hơn là được sử dụng dưới dạng chế phẩm nước, cụ thể là, chất phân tán nền nước trong nước.

Sau khi hoàn thành phản ứng carbodiimit hóa, hỗn hợp phản ứng cuối cùng có thể được phân tán trong nước bằng các sử dụng chất hoạt động bề mặt hoặc hỗn hợp của các chất hoạt động bề mặt với lượng đủ để làm ổn định chất phân tán. Polycarbodiimit, hoặc hỗn hợp của chúng, thường được tiến hành trong dung dịch trong dung môi. Polycarbodiimit tạo thành, hoặc hỗn hợp của chúng, sau đó được phân tán trong nước bằng cách trộn mạnh và đồng hóa với sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt hoặc chất nhũ hóa, và bước đồng hóa sau đó, ví dụ, bằng thiết bị đồng hóa Manton Gaulin hoặc thiết bị đồng hóa siêu âm. Chất phân tán không chứa dung môi hữu cơ có thể thu được bằng bước chưng cất dung môi sau đó.

Chất phân tán điển hình sẽ chứa nước với lượng từ 70 đến 20000 phần trọng lượng dựa trên 100 phần trọng lượng của hợp chất carbodiimit hoặc hỗn hợp của các hợp chất carbodiimit. Chất hoạt động bề mặt hoặc hỗn hợp của các chất hoạt động bề mặt tốt hơn là có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 25 phần trọng lượng, hoặc từ 5 đến 15 phần trọng lượng, dựa trên 100 phần trọng lượng của hợp chất carbodiimit hoặc hỗn hợp của các hợp chất carbodiimit.

Chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể chứa các chất hoạt động bề mặt (tức là, chất nhũ hóa) cation, không ion, anion, và/hoặc lưỡng tính (tức là, lưỡng tính) thông thường. Hỗn hợp của các chất hoạt động bề mặt có thể được sử dụng, ví dụ, chứa các chất hoạt động bề mặt ion và không ion. Các chất hoạt động bề mặt không ion thích hợp có thể có trị số HLB cao hoặc thấp, như TERGITOL, TWEEN, và các chất tương tự. Các chất hoạt động bề mặt cation thích hợp bao gồm các muối amoni một hoặc hai phần cuối. Chất hoạt động bề mặt anion thích hợp bao gồm các hợp chất béo sulfonic và carboxylic và các muối của chúng, như natri dodecylbenzenesulphonat (có sẵn từ Rhodia, Pháp), và các hợp chất tương tự. Các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính thích hợp bao gồm cocobetain, sulphobetain, amin-oxit, và các chất tương tự.

Theo các phương án nhất định, các chất hoạt động bề mặt thích hợp để sử dụng trong chế phẩm xử lý theo sáng chế được mô tả trong công bố đơn quốc tế số WO 2013/162704.

Các phương pháp khác nhau có thể được sử dụng để tạo thành chế phẩm xử lý mà bao gồm một hoặc nhiều sáp parafin và một hoặc nhiều polycarbodiimit (PCD) theo sáng chế.

Trong một phương pháp, sáp parafin được hòa tan trong dung môi, hoặc hỗn hợp của các dung môi, để tạo thành dung dịch thứ nhất (A). Một hoặc nhiều các chất hoạt động bề mặt được hòa tan trong nước để tạo thành dung dịch thứ hai (B). Các dung dịch A và B sau đó được trộn cùng nhau và được nhũ hóa để tạo ra nhũ tương dạng sáp. Sau đó, nhũ tương dạng sáp được trộn với nhũ tương PCD, được tạo ra như được mô tả ở trên, để tạo ra chế phẩm xử lý cuối cùng với một hoặc nhiều sáp parafin và một hoặc nhiều PCD.

Trong phương pháp thứ hai, sáp parafin được hòa tan trong dung môi, hoặc hỗn hợp của các dung môi, để tạo thành dung dịch thứ nhất (A). Một hoặc nhiều PCD trong (các) dung môi trong đó (dung dịch C) đã điều chế được trộn với dung dịch A để tạo ra hỗn hợp nền dung môi (D). Một hoặc nhiều các chất hoạt động bề mặt được hòa tan trong nước để tạo ra dung dịch (B). Các dung dịch D và B sau đó được trộn cùng nhau và được nhũ hóa để tạo ra chất đồng nhũ hóa sáp/PCD. Sau đó, nhũ tương dạng sáp được

trộn với nhũ tương PCD, được tạo ra như được mô tả ở trên, để tạo ra chế phẩm xử lý cuối cùng với một hoặc nhiều sáp parafin và một hoặc nhiều PCD.

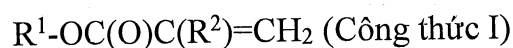
Ngoài ra, chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể còn chứa một hoặc nhiều dung môi kết tụ, dung môi chống kết đông, chất nhũ hóa, hoặc chất ổn định chống lại một hoặc nhiều vi sinh vật.

Các phương án được nêu làm ví dụ

Phương án 1 là phương pháp xử lý lớp nền sợi, phương pháp này bao gồm bước phủ chế phẩm xử lý không chứa flo với lượng đủ để tạo ra tính kỵ nước của lớp nền sợi (và theo các phương án nhất định, là tính kỵ nước bền), trong đó chế phẩm xử lý này chứa:

ít nhất một hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa chứa ít nhất một oligome, trong đó oligome này bao gồm ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp, trong đó mỗi trong số ít nhất hai đơn vị lặp này bao gồm ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định, lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon) (theo các phương án nhất định, oligome được tạo ra từ ít nhất là 70% trọng lượng monome (met)acrylat có nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon, trong khi theo các phương án nhất định, oligome được tạo thành chỉ từ monome (met)acrylat có nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon).

Phương án 2 là phương pháp theo phương án 1 trong đó oligome bao gồm ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp của ít nhất một monome (met)acrylat, trong đó monome (met)acrylat có công thức sau:

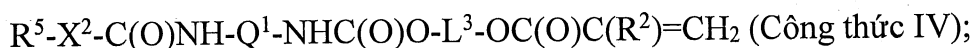
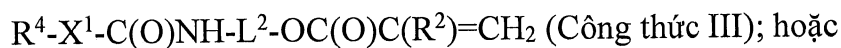
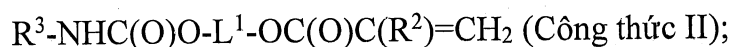


trong đó:

R^1 bao gồm nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon); và

R^2 là H hoặc CH_3 .

Phương án 3 là phương pháp theo phương án 2, trong đó monome (met)acrylat có công thức I được chọn từ một hoặc nhiều monome (met)acrylat có các công thức sau đây:



trong đó:

mỗi R^2 độc lập là H hoặc CH_3 ;

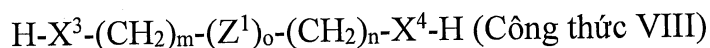
R^3 , R^4 và R^5 độc lập là nhóm hydrocacbon có từ 16 đến 60 nguyên tử cacbon (theo các phương án nhất định, R^4 và R^5 là mạch nhánh);

L^1 , L^2 , và L^3 độc lập là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen (theo các phương án nhất định, nhóm arylen có từ 5 đến 12 nguyên tử cacbon), hoặc hỗn hợp của chúng;

X^1 và X^2 độc lập là S, -NH, -N(R^6), hoặc O, trong đó R^6 là nhóm hydrocacbon (theo các phương án nhất định, là nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; và

Q^1 là gốc isoxyanat hóa trị hai.

Phương án 4 là phương pháp theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 3, trong đó polycarbodiimit còn được điều chế từ hỗn hợp phản ứng (trong hỗn hợp phản ứng carbodimit hóa (bước 3) hoặc hỗn hợp phản ứng ngưng tụ (bước 2)) bao gồm ít nhất một hợp chất hai chức phản ứng với isoxyanat có công thức sau:



trong đó:

X^3 và X^4 độc lập là S, -NH, -N(R^{10}), hoặc O, trong đó R^{10} là nhóm hydrocacbon (theo các phương án nhất định, nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

m và n độc lập là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 12 (và theo các phương án đã biết, từ 1 đến 10);

o là 0 hoặc 1; và

Z^1 được chọn từ:

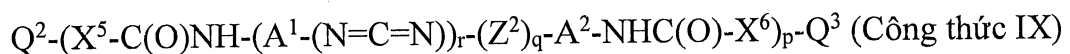
nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

nhóm polydimetylsiloxan hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp dimetylsiloxan;

nhóm alkylen oxit hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp alkylen oxit; và

hỗn hợp của chúng.

Phương án 5 là phương pháp theo phương án 1 bao gồm bước phủ chế phẩm không chứa flo chứa ít nhất một hợp chất polycarbodiimit có công thức:



trong đó:

X^5 và X^6 độc lập là S, -NH, -N(R^{11}), hoặc O, trong đó R^{11} là nhóm hydrocacbon (theo các phương án nhất định, là nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

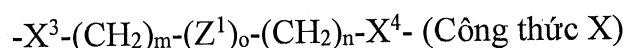
A^1 và A^2 độc lập là gốc của hợp chất diisoxyanat hữu cơ thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat từ đó;

$q = 0$ hoặc 1;

p là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10;

r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 20;

Z^2 là nhóm hóa trị hai có công thức:



trong đó:

X^3 và X^4 độc lập là S, -NH, -N(R^{11}), hoặc O, trong đó R^{11} là nhóm hydrocacbon (theo các phương án nhất định, là nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

m và n độc lập là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 12 (và theo các phương án nhất định, nằm trong khoảng từ 1 đến 10);

o là 0 hoặc 1; và

Z^1 được chọn từ:

nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

nhóm polydimetylsiloxan hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp dimetylsiloxan;

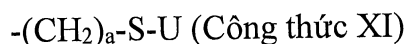
nhóm alkylen oxit hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp alkylen oxit; và

hỗn hợp của chúng;

Q^2 và Q^3 độc lập được chọn từ:

nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định, lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon); và

nhóm có công thức:



trong đó:

a là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10;

S là lưu huỳnh; và

U được chọn từ:

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon);

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat chứa uretan, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon);

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat chứa ure, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon); và

hỗn hợp của chúng;

với điều kiện là Q^2 và Q^3 đều không phải là nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon.

Phương án 6 là phương pháp theo phương án 5, trong đó X^5 và X^6 độc lập là $-NH$, $-N(R^{11})$, hoặc O, trong đó R^{11} là một nhóm alkyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Phương án 7 là phương pháp theo phương án 5 hoặc 6, trong đó A^1 và A^2 độc lập là gốc của hợp chất diisoxyanat hữu cơ được chọn từ 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat), polymetylen polyphenylisoxyanat, và hỗn hợp của chúng.

Phương án 8 là phương pháp theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 5 đến 7, trong đó r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 10.

Phương án 9 là phương pháp theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 5 đến 8, trong đó Q^2 và Q^3 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon).

Phương án 10 là phương pháp theo phương án 9, trong đó Q^2 và Q^3 độc lập là nhóm hydrocacbon được chọn từ nhóm octadexyl, nhóm behenyl, và nhóm 2-tetradexyloctadexyl.

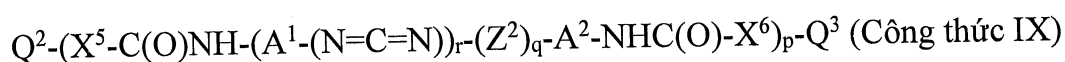
Phương án 11 là phương pháp theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 5 đến 8, trong đó Q^2 và Q^3 độc lập là nhóm có công thức $-(CH_2)_a-S-U$ (Công thức XI).

Phương án 12 là phương pháp theo phương án 11, trong đó U là oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome được chọn từ nhóm bao gồm: octadexyl(met)acrylat; behenyl(met)acrylat; (met)acrylat có lên đến 30 nguyên tử cacbon trong mạch hydrocacbon; sản phẩm phản ứng của octadexyl isoxyanat với 4-hydroxybutyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của octadexyl isoxyanat với 2-hydroxyetyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của octadexyl isoxyanat với 3-hydroxypropyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của octadecanol với 2-isoxyanato etyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của rượu behenyl với 2-isoxyanato etyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với octadecanol và 2-hydroxyetyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với rượu behenyl và 2-hydroxyetyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với octadecanol và 4-hydroxybutyl

(met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với rượu behenyl và 4-hydroxybutyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với octadecanol và 3-hydroxypropyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với rượu behenyl và 3-hydroxypropyl (met)acrylat; và hỗn hợp của chúng.

Phương án 13 là phương pháp theo phương án 12, trong đó U là oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome được chọn từ octadexyl(met)acrylat, behenyl(met)acrylat, 2-tetradexyloctadexyl(met)acrylat, và hỗn hợp của chúng.

Phương án 14 là phương pháp theo phương án 5 bao gồm bước phủ chế phẩm không chứa flo chứa ít nhất một hợp chất polycarbodiimit có công thức:



trong đó:

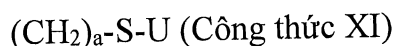
mỗi X^5 và X^6 là O;

mỗi A^1 và A^2 là gốc 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat từ đó; $q = 0$;

p là 1;

r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 4 đến 10;

Q^2 và Q^3 độc lập có công thức:



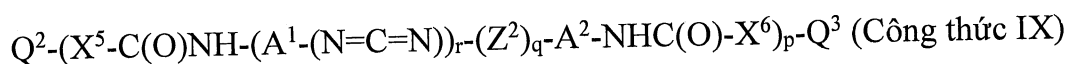
trong đó:

a là 2;

S là lưu huỳnh; và

U là oligome có từ 4 đến 20 đơn vị lặp của octadexylacrylat.

Phương án 15 là phương pháp theo phương án 5 bao gồm bước phủ chế phẩm không chứa flo chứa ít nhất một hợp chất polycarbodiimit có công thức:



trong đó:

mỗi X^5 và X^6 là O;

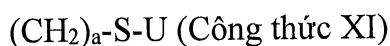
mỗi A^1 và A^2 là gốc 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat từ đó;

$q = 0$;

p là 1;

r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 4 đến 10;

Q^2 và Q^3 độc lập có công thức:



trong đó:

a là 2;

S là lưu huỳnh; và

U là oligome có từ 4 đến 20 đơn vị lặp của sản phẩm phản ứng của octadecanol với 2-isoxyanato etyl (met)acrylat.

Phương án 16 là phương pháp theo phương án 1, trong đó chế phẩm xử lý này chứa:

ít nhất một hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa chứa 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) và oligome acrylat theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 2:1 đến 10:1, trong đó oligome acrylat được tạo thành bằng phản ứng của hỗn hợp phản ứng oligome hóa chứa mercaptoetanol và octadexylacrylat theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20.

Phương án 17 là phương pháp theo phương án 1, trong đó chế phẩm xử lý này chứa:

ít nhất một hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa chứa 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) và oligome acrylat theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 2:1 đến 10:1, trong đó oligome acrylat được tạo thành bằng phản ứng của hỗn hợp phản ứng oligome hóa chứa mercaptoetanol và

sản phẩm phản ứng của octadexyl isoxyanat với 2-hydroxyetyl (met)acrylat, trong đó mercaptoetanol và sản phẩm phản ứng được phản ứng theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20.

Phương án 18 là phương pháp theo phương án 1, trong đó chế phẩm xử lý này chứa:

ít nhất một hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa chứa 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) và oligome acrylat theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 2:1 đến 10:1, trong đó oligome acrylat được tạo thành bằng phản ứng của hỗn hợp phản ứng oligome hóa chứa mercaptoetanol và sản phẩm phản ứng của octadecanol với 2-isoxyanato etyl (met)acrylat, trong đó mercaptoetanol và sản phẩm phản ứng được phản ứng theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20.

Phương án 19 là phương pháp theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 18, trong đó chế phẩm xử lý còn chứa ít nhất một sáp parafin.

Phương án 20 là phương pháp theo phương án 19, trong đó sáp parafin có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 40°C đến 70°C.

Phương án 21 là phương pháp theo phương án 20, trong đó sáp parafin có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 60°C đến 70°C.

Phương án 22 là phương pháp theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 19 đến 21, trong đó sáp parafin có mặt trong chế phẩm xử lý với lượng nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 70% trọng lượng, và polycarbodiimit có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 70% trọng lượng.

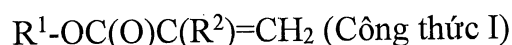
Phương án 23 là phương pháp theo phương án 22, trong đó sáp parafin có mặt trong chế phẩm xử lý với lượng nằm trong khoảng từ 50% trọng lượng đến 70% trọng lượng, và polycarbodiimit có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 50% trọng lượng.

Phương án 24 là phương pháp theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 23, trong đó lớp nền sợi được chọn từ nhóm bao gồm vải sợi, da thuộc, thảm, giấy, và vải không dệt.

Phương án 25 là phương pháp theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 24, trong đó chế phẩm xử lý là chất phân tán nền nước tùy ý còn chứa một hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt, dung môi kết tụ, dung môi chống kết đông, chất nhũ hóa, hoặc chất ổn định chống lại một hoặc nhiều vi sinh vật.

Phương án 26 là chế phẩm không chứa flo chứa: ít nhất một sáp parafin; và ít nhất một hợp chất polycarbodiimit; trong đó ít nhất một hợp chất polycarbodiimit có ít nhất hai nhóm hydrocacbon, mỗi nhóm có ít nhất 16 nguyên tử cacbon; hoặc trong đó ít nhất một hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa chứa ít nhất một oligome, trong đó oligome này bao gồm ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp, trong đó mỗi trong số ít nhất hai đơn vị lặp này bao gồm ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon.

Phương án 27 là chế phẩm theo phương án 26, trong đó oligome bao gồm ít nhất một nhóm isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp của ít nhất một monome (met)acrylat, trong đó monome (met)acrylat có công thức sau:

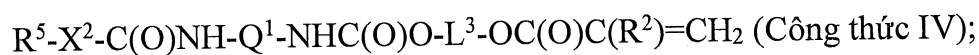
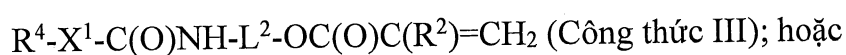
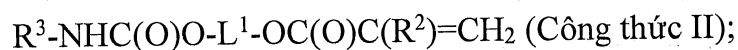


trong đó:

R^1 bao gồm nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon); và

R^2 là H hoặc CH_3 .

Phương án 28 là chế phẩm theo phương án 27, trong đó monome (met)acrylat có công thức I được chọn từ một hoặc nhiều monome (met)acrylat có các công thức sau đây:



trong đó:

mỗi R^2 độc lập là H hoặc CH_3 ;

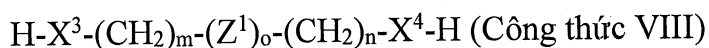
R^3 , R^4 , và R^5 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon) (theo các phương án nhất định, R^4 và R^5 là mạch nhánh);

L^1 , L^2 , và L^3 độc lập là nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen (theo các phương án nhất định, nhóm arylen có từ 5 đến 12 nguyên tử cacbon), hoặc hỗn hợp của chúng;

X^1 và X^2 độc lập là S, -NH, -N(R^6), hoặc O, trong đó R^6 là nhóm hydrocacbon (theo các phương án nhất định, nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon; và

Q^1 là gốc isoxyanat hóa trị hai.

Phương án 29 là chế phẩm theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 26 đến 28, trong đó hỗn hợp phản ứng carbodimit hóa còn chứa ít nhất một hợp chất hai chức phản ứng với isoxyanat có công thức sau:



trong đó:

X^3 và X^4 độc lập là S, -NH, -N(R^{10}), hoặc O, trong đó R^{10} là nhóm hydrocacbon (theo các phương án nhất định, là nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

m và n độc lập là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 12 (và theo các phương án đã biết, là từ 1 đến 10);

o là 0 hoặc 1; và

Z^1 được chọn từ:

nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

nhóm polydimetylsiloxan hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp dimetylsiloxan;

nhóm alkylen oxit hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp alkylen oxit; và

hỗn hợp của chúng.

Phương án 30 là chế phẩm theo phương án 26, trong đó hợp chất polycarbodiimit có công thức:

$Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))_r-(Z^2)_q-A^2-NHC(O)-X^6)_p-Q^3$ (Công thức IX)

trong đó:

X^5 và X^6 độc lập là S, -NH, -N(R^{11}), hoặc O, trong đó R^{11} là nhóm hydrocacbon (theo các phương án nhất định, là nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

A^1 và A^2 độc lập là gốc của hợp chất diisoxyanat hữu cơ thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat từ đó;

$q = 0$ hoặc 1 ;

p là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10;

r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 20;

Z^2 là nhóm hóa trị hai có công thức:

$-X^3-(CH_2)_m-(Z^1)_o-(CH_2)_n-X^4-$ (Công thức X)

trong đó:

X^3 và X^4 độc lập là S, -NH, -N(R^{11}), hoặc O, trong đó R^{11} là nhóm hydrocacbon (theo các phương án nhất định, là nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

m và n độc lập là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 12 (và theo các phương án nhất định, nằm trong khoảng từ 1 đến 10);

o là 0 hoặc 1; và

Z^1 được chọn từ:

nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

nhóm polydimetylsiloxan hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp dimetylsiloxan;

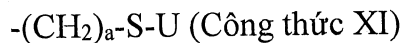
nhóm alkylen oxit hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp alkylen oxit; và

hỗn hợp của chúng;

Q^2 và Q^3 độc lập được chọn từ:

nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon); và

nhóm có công thức:



trong đó:

a là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10;

S là lưu huỳnh; và

U được chọn từ:

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định, lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon);

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat chứa uretan, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định, lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon);

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat chứa ure, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định, lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon); và

tổ hợp của chúng;

với điều kiện là Q^2 và Q^3 đều không phải là nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon.

Phương án 31 là chế phẩm theo phương án 30, trong đó X^5 và X^6 độc lập là -NH, -N(R^{11}), hoặc O, trong đó R^{11} là nhóm alkyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon.

Phương án 32 là chế phẩm theo phương án 30 hoặc 31, trong đó A^1 và A^2 độc lập là gốc của hợp chất diisoxyanat hữu cơ được chọn từ 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat), polymetylen polyphenylisoxyanat, và hỗn hợp của chúng.

Phương án 33 là chế phẩm theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 30 đến 32, trong đó r là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 10.

Phương án 34 là chế phẩm theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 30 đến 33, trong đó Q^2 và Q^3 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon (và theo các phương án nhất định lên đến 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon).

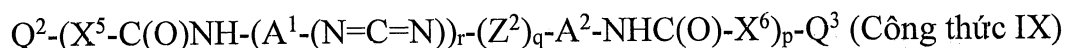
Phương án 35 là chế phẩm theo phương án 34, trong đó Q^2 và Q^3 độc lập là nhóm hydrocacbon được chọn từ nhóm octadexyl, nhóm behenyl, và nhóm 2-tetradexyloctadexyl.

Phương án 36 là chế phẩm theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 30 đến 33, trong đó Q^2 và Q^3 độc lập là nhóm có công thức $-(CH_2)_a-S-U$ (Công thức XI).

Phương án 37 là chế phẩm theo phương án 36, trong đó U là oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome được chọn từ: octadexyl(met)acrylat; behenyl(met)acrylat; (met)acrylat có lên đến 30 nguyên tử cacbon trong mạch hydrocacbon; sản phẩm phản ứng của octadexyl isoxyanat với 4-hydroxybutyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của octadexyl isoxyanat với 2-hydroxyetyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của octadexyl isoxyanat với 3-hydroxypropyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của octadecanol với 2-isoxyanato etyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của rượu behenyl với 2-isoxyanato etyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với octadecanol và 2-hydroxyetyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với rượu behenyl và 2-hydroxyetyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với octadecanol và 4-hydroxybutyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với rượu behenyl và 4-hydroxybutyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với octadecanol và 3-hydroxypropyl (met)acrylat; sản phẩm phản ứng của 2,4-toluendiisoxyanat với rượu behenyl và 3-hydroxypropyl (met)acrylat; và hỗn hợp của chúng.

Phương án 38 là chế phẩm theo phương án 37, trong đó U là oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome được chọn từ octadexyl(met)acrylat, behenyl(met)acrylat, 2-tetradexyloctadexyl(met)acrylat, và hỗn hợp của chúng.

Phương án 39 là chế phẩm theo phương án 30, trong đó hợp chất polycarbodiimit có công thức:



trong đó:

mỗi X^5 và X^6 là O;

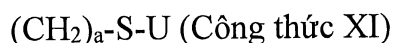
mỗi A^1 và A^2 là gốc 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat từ đó;

$q = 0$;

p là 1;

r là số nguyên nằm trong khoảng từ 4 đến 10;

Q^2 và Q^3 độc lập có công thức:



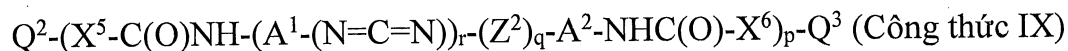
trong đó:

a là 2;

S là lưu huỳnh; và

U là oligome có từ 4 đến 20 đơn vị lặp của octadexylacrylat.

Phương án 40 là chế phẩm theo phương án 30, trong đó hợp chất polycarbodiimit có công thức:



trong đó:

mỗi X^5 và X^6 là O;

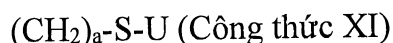
mỗi A^1 và A^2 là gốc 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat từ đó;

$q = 0$;

p là 1;

r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 4 đến 10;

Q^2 và Q^3 độc lập có công thức:



trong đó:

a là 2;

S là lưu huỳnh; và

U là oligome có từ 4 đến 20 đơn vị lặp của sản phẩm phản ứng của octadecanol với 2-isoxyanato etyl (met)acrylat.

Phương án 41 là chế phẩm theo phương án 26, trong đó hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa chứa 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) và oligome acrylat theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 2:1 đến 10:1, trong đó oligome acrylat được tạo thành bằng phản ứng của hỗn hợp phản ứng oligome hóa chứa mercaptoetanol và octadexylacrylat theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20.

Phương án 42 là chế phẩm theo phương án 26, trong đó hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa chứa 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) và oligome acrylat theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 2:1 đến 10:1, trong đó oligome acrylat được tạo thành bằng phản ứng của hỗn hợp phản ứng oligome hóa chứa mercaptoetanol và sản phẩm phản ứng của octadexyl isoxyanat với 2-hydroxyetyl (met)acrylat, trong đó mercaptoetanol và sản phẩm phản ứng được phản ứng theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20.

Phương án 43 là chế phẩm theo phương án 26, trong đó hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa chứa 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) và oligome acrylat theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 2:1 đến 10:1, trong đó oligome acrylat được tạo thành bằng phản ứng của hỗn hợp phản ứng oligome hóa chứa mercaptoetanol và sản phẩm phản ứng của octadecanol với 2-isoxyanato etyl (met)acrylat, trong đó mercaptoetanol và sản phẩm phản ứng được phản ứng theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20.

Phương án 44 là chế phẩm theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 26 đến 43, trong đó sáp parafin có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 40°C đến 70°C.

Phương án 45 là chế phẩm theo phương án 44, trong đó sáp parafin có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 60°C đến 70°C.

Phương án 46 là chế phẩm theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 26 đến 45, trong đó sáp parafin có mặt trong chế phẩm xử lý với lượng nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 70% trọng lượng, và polycarbodiimit có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 70% trọng lượng.

Phương án 47 là chế phẩm theo phương án 46, trong đó sáp parafin có mặt trong chế phẩm xử lý với lượng nằm trong khoảng từ 50% trọng lượng đến 70% trọng lượng, và polycarbodiimit có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 50% trọng lượng.

Phương án 48 là chế phẩm theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 26 đến 47, trong đó chế phẩm xử lý là chất phân tán nền nước tùy ý còn chứa một hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt, dung môi kết tụ, dung môi chống kết đông, chất nhũ hóa, hoặc chất ổn định chống lại một hoặc nhiều vi sinh vật.

Phương án 49 là lớp nền sợi được xử lý bằng phương pháp theo phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 25.

Phương án 50 là lớp nền sợi theo phương án 49 mà được chọn từ nhóm bao gồm vải sợi, da thuộc, thảm, giấy, và vải không dệt.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các mục đích và ưu điểm của sáng chế còn được minh họa trong các ví dụ sau đây, nhưng các vật liệu cụ thể và lượng của chúng được trích dẫn trong các ví dụ này, cũng như các điều kiện và chi tiết khác, không nên được hiểu là để giới hạn sáng chế. Các ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa và không được hiểu là làm giới hạn phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Danh sách các vật liệu

Vật liệu	Mô tả	Nguồn
Axit acrylic	Axit acrylic, monome	Sigma-Aldrich, Belgium
ODA	octadexylacrylat, monome	Sigma-Aldrich, Belgium
iBMA	isobutyl metacrylat, monome	Sigma-Aldrich, Belgium
2-mercaptoetanol	2-mercaptoetanol, chất chuyển mạch	Sigma-Aldrich, Belgium
V-59	2,2'-Azobis(2-metylbutyronitril), chất khơi mào	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại "VAZO V- 59" từ Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Germany
VAZO-67	Chất khơi mào gốc tự do azonitril	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại "VAZO-67" từ DuPont, Wilmington, DE
Etylaxetat	etylaxetat, dung môi	Sigma-Aldrich, Belgium
Toluen	toluen, dung môi	Sigma-Aldrich, Belgium
MIBK	Metyl isobutyl keton, dung môi	Honeywell, Morristown, NJ
SA	Rượu stearyl (tức là, octadecanol), chất phản ứng	Sigma-Aldrich, Belgium
Rượu isostearyl	Rượu isostearyl, chất phản ứng	Sigma-Aldrich, Belgium
PAPI	Polymetylen có độ nhớt thấp Polyphenylisoxyanat	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại "Voronate M 220" từ Dow Chemical, Netherlands
Axit metansulfonic	Axit metansulfonic	Sigma-Aldrich, Belgium
MEHQ	Mono metylete của hydroquinon	Sigma-Aldrich, Belgium
DBTDL	Dibutyltin dilaurat, chất xúc tác	Sigma-Aldrich, Belgium
AOI	isoxyanato etyl acrylat	Showa Denko, Japan
Brij S2	Dietylen glycol octadexyl ete, chất nhũ hóa không ion	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại "BRIJ S2" từ Croda, East Yorkshire, UK

Brij S20	Polyoxyetylen (20) stearyl ete, chất nhũ hóa không ion	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại “BRIJ S20” từ Croda, East Yorkshire, UK
Armocare VGH-70	Chất nhũ hóa, bậc bốn trên cơ sở este	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại “Armocare VGH-70” từ Akzo Nobel, Stenungsund, Sweden
Ethoquad C-12	Coco amin etoxylat được thể bốn bậc, chất nhũ hóa	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại “Ethoquad C-12” từ Akzo Nobel, Stenungsund, Sweden
Tergitol TMN-6	Chất nhũ hóa không ion	Dow Chemical, Midland, MI
Tergitol 15-S-30	Chất nhũ hóa không ion	Dow Chemical, Midland, MI
stearyl isoxyanat	octadexyl isoxyanat	Sigma-Aldrich, Belgium
2-hydroxyetyl acrylat	2-hydroxyetyl acrylat, monome	Sigma-Aldrich, Belgium
Unilin 350	Rượu bậc một, mạch thẳng, dài, bão hòa hoàn toàn với số lượng nhóm hydroxyl bằng 129, chất phản ứng	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại “UNILIN 350” từ Baker Hughes, France
MPPO	3-metyl-1-phenyl-2-phospholen 1-oxit, mức kỹ thuật 85%, chất xúc tác carbodiimit hóa	Sigma-Aldrich, Belgium
MDI	4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat)	Sigma-Aldrich, Belgium
Sáp ong	Sáp ong rắn	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại “HP763” từ Hase Petroleum Wax Co., Arlington Hts, IL
Sáp montan	Sáp montan rắn	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại “LICOWAX E P” từ Clariant, Charlotte, NC

Sáp PE	Nhũ tương sáp polyetylen (62,7% chất rắn)	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại “LUBA-print 185/F” từ Munzing, Bloomfield, NJ
Cây cọ sáp	Nhũ tương sáp cây cọ sáp (40,5% chất rắn)	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại “LUBA-print 434” từ Munzing, Bloomfield, NJ
Parafin 1	Sáp parafin rắn	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại “EXC0084” từ Michelman Inc., Cincinatti, Ohio
Parafin 2	Nhũ tương sáp parafin cation (50% chất rắn)	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại “ME 73950” từ Michelman Inc., Cincinatti, Ohio
Vi sợi PES	Vải polyeste	Chyang Sheng Dyeing and Finishing Company Ltd., Taiwan
NTD	Taslan Dobby Nylon 115 g/m ² . Vải được mô tả bởi nhà sản xuất dưới dạng 70D*160D/166T*83T. Được nhuộm và được chuẩn bị để hoàn thiện	Trung Quốc
PPP	Poly Pongee Polyeste. 84 g/m ² . Vải được mô tả bởi nhà sản xuất dưới dạng 75D*75D/145T*90T. Được nhuộm và được chuẩn bị để hoàn thiện	Trung Quốc
Vi sợi PA	Sợi polyamit, kiểu 6145	Sofinal NV, Belgium

Phương pháp thử nghiệm

Mức đánh giá độ bền phun (SR)

Mức đánh giá độ bền phun của lớp nền đã xử lý là trị số biểu thị tính kỵ nước động của lớp nền đã xử lý với nước mà tác động lên lớp nền đã xử lý. Tính kỵ nước được đo bằng phương pháp thử nghiệm 22-1996, được công bố trong ấn phẩm 2001 Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC), và được thể hiện dưới dạng 'mức đánh giá độ bền phun' của chất nền được thử nghiệm. Mức đánh giá độ bền phun thu được bằng cách phun 250 mililit (mL) nước lên chất nền từ độ cao 15 xentimet (cm). Mẫu thấm ướt được đánh giá bằng mắt thường bằng cách

sử dụng mức từ 0 đến 100, trong đó 0 có nghĩa là ướt hoàn toàn và 100 có nghĩa là không ướt chút nào. Mức đánh giá độ bền phun được đo lần đầu và sau khi vải được giặt 5, 10, hoặc 20 lần (được xác định là 5L, 10L, hoặc 20L, một cách tương ứng).

Quy trình giặt bao gồm bước đặt tấm 400 - 900 cm² của lớp nền đã xử lý vào trong máy giặt (Miele Novotronic T490) cùng với mẫu có trọng lượng lớn (1,9 kilogam (kg) của 8-aoxo vải). Chất tẩy thương mại ("Sapton" có sẵn từ Henkel, Germany, 46 gam (g)) được bổ sung vào. Lớp nền và trọng lượng lớn mẫu được giặt bằng cách sử dụng chu trình giặt ngắn ở nhiệt độ 40°C, sau đó là chu trình giữ và ly tâm. Các mẫu không được sấy khô giữa các chu trình lặp lại. Sau khi đạt được số lượng chu trình cần thiết, các mẫu vải được sấy khô trong máy sấy quần áo Miele T-356, cài đặt chế độ 'khô kiệt', và được điều hòa qua đêm ở nhiệt độ trong phòng trước khi sấy.

Đối với các ví dụ và ví dụ so sánh mà được tiến hành với sáp bổ sung, quy trình giặt này được cải biến một chút như sau: máy giặt Kenmore Elite được sử dụng, 38 g chất giặt tẩy "TIDE" (Proctor & Gamble) được sử dụng, máy sấy quần áo được cài đặt ở mức "cao," và các mẫu không được điều hòa qua đêm trước khi sấy khô như trên.

Trong các phương pháp thử nghiệm đã biết, việc sấy khô có thể hoặc không thể được tiến hành giữa các lần giặt.

Quy trình xử lý thông qua quy trình "đệm"

Các quy trình xử lý được áp dụng trên lớp nền vải, bằng cách ngâm lớp nền này trong chất phân tán xử lý và khuấy cho đến khi lớp nền được bão hòa. Lớp nền đã bão hòa này sau đó được chạy qua đệm/trục lăn để loại bỏ lượng dư chất phân tán và để thu được phần trăm suất hút ẩm (WPU) nhất định (WPU 100% có nghĩa là sau quy trình này, lớp nền được hấp thụ 100% trọng lượng riêng của chất phân tán xử lý trước khi sấy khô). Việc sấy khô được tiến hành như được chỉ ra trong các ví dụ.

Điều chế oligome acrylat (ODA)₁₂ và (ODA)₁₅

Trong bình phản ứng 3 cổ đáy tròn 1 lít, 324 g (1 mol) monome octadexyl acrylat (ODA) được trộn với 6,5 g (1/12 mol) 2-mercaptoetanol, 110 g etylaxetat, và 0,8 g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp này được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, và quan sát thấy một sự tỏa nhiệt rõ ràng, phản ứng được tiếp diễn trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu.

Sau đó, một lần nữa 0,8 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp diễn ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm mát đến nhiệt độ trong phòng, vật liệu dạng sáp rắn màu trắng được thu ở 75% chất rắn trong etylaxetat với MW theo lý thuyết bằng 3966. (ODA)₁₂ là oligome được gắn đầu hydroxy chứa trung bình 12 đơn vị lặp của octadexylacrylat (Y¹-(ODA)₁₂-S-CH₂CH₂-OH, trong đó Y¹ là gốc của chất khơi mào V-59).

Quy trình chung cũng được sử dụng để điều chế oligome (ODA)₁₅ nhưng sử dụng, 5,2 g (1/15 mol) 2-mercaptoetanol thay cho 6,5 g (1/12 mol) 2-mercaptoetanol. (ODA)₁₅ là oligome được gắn đầu hydroxy chứa trung bình 15 đơn vị lặp của octadexylacrylat (Y¹-(ODA)₁₅-S-CH₂CH₂-OH, trong đó Y¹ là gốc của chất khơi mào V-59).

Điều chế monome acrylat (SI-HOEA) và oligome (SI-HOEA)₁₂

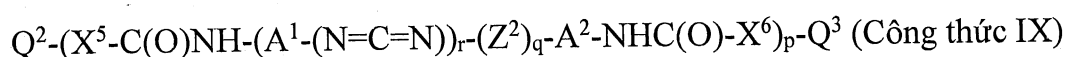
Trong bình phản ứng 3 cổ đáy tròn 1 lít, 295,5 g stearyl isoxyanat (1 mol) được trộn với 116 g 2-hydroxyethyl acrylat (1 mol). Ở nhiệt độ trong phòng, dung dịch trong được thu nhận. Phản ứng được bắt đầu nhanh chóng sau khi bổ sung 5 giọt DBTDL, nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được làm tăng tự phát, và vật liệu không hòa tan màu trắng bắt đầu tạo thành trong hỗn hợp. Nhiệt độ được tăng lên đến 80°C và phản ứng được tiếp diễn trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 80°C. Sau giai đoạn này, phổ FTIR cho thấy tất cả các NCO đều biến mất. Cấu trúc của vật liệu cuối cùng (vật liệu dạng sáp rắn cứng) được xác nhận bởi NMR là C₁₈H₃₇NHC(O)OCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂ (SI-HOEA). Trong quy trình tương tự với quy trình của (ODA)₁₂ monome SI-HOEA được oligome hóa thành (SI-HOEA)₁₂.

Điều chế polycarbodiimit (PCD) với nhóm hydrocacbon mạch dài

Ví dụ 1. Điều chế ODA₁₂-(MDI-PCD)₅-ODA₁₂

Trong bình phản ứng 3 cổ đáy tròn 500-mL, 71,9 g dung dịch (ODA)₁₂ oligome như được điều chế ở trên, 8,5 g MDI (MW 250), 69,6 g etylaxetat, và 0,05 g MPPO (chất xúc tác PCD) được trộn và phản ứng qua đêm ở nhiệt độ hồi lưu. Phổ FTIR cho thấy tất cả các NCO đều biến mất và được phản ứng thành uretan và polycarbodiimit (PCD). Phản ứng này tạo ra dung dịch polycarbodiimit có 40% chất rắn.

150-gam dung dịch chứa polycarbodiimit được điều chế ở trên sau đó được phân tán trong nước bằng cách trộn nó ở nhiệt độ 60°C với pha nước, bao gồm 154 g nước được ngăn ion hóa (DI), 1,6 g Ethoquad C-12, 3,6 g Tergitol TMN-6, và 1,8 g Tergitol 15-S-30. Hỗn hợp trộn trước này sau đó được xử lý siêu âm bằng thiết bị siêu âm 'Branson Sonifier' trong thời gian 6 phút ở mức điều chỉnh tối đa. Sau đó, etylaxetat được loại bỏ bằng bước chưng cất chân không để tạo ra chất phân tán không chứa dung môi ổn định, mà được pha loãng đến 30% chất rắn bằng DI-nước. Vật liệu này được gọi là ODA₁₂-(MDI-PCD)₅-ODA₁₂, là polycarbodiimit có cấu trúc sau đây:



trong đó:

mỗi X⁵ và X⁶ là O;

mỗi A¹ và A² là gốc của hợp chất di-isoxyanat hữu cơ

(MDI);

q là 0;

p là 1;

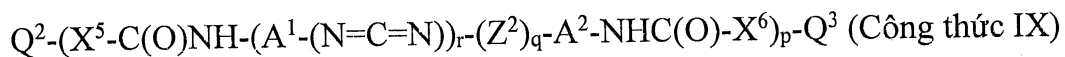
r là 5; và

mỗi Q² và Q³ là -(CH₂)_a-S-U (Công thức XI), trong đó a = 2 và U là oligome của 12 monome acrylat có một nhóm alkyl gồm 18 nguyên tử cacbon.

Ví dụ 2. Điều chế (SI-HOEA)₁₂-(MDI-PCD)₅-(SI-HOEA)₁₂

Trong bình phản ứng 3 cổ đáy tròn 500-mL, 71,1 g dung dịch (SI-HOEA)₁₂ oligome như được điều chế ở trên, 6,7 g MDI (MW 250), 72,2 g etylaxetat, và 0,05 g MPPO (chất xúc tác PCD) được trộn và phản ứng qua đêm ở nhiệt độ hồi lưu. Phổ FTIR cho thấy tất cả các NCO đều biến mất và được phản ứng thành uretan và polycarbodiimit (PCD). Phản ứng này tạo ra dung dịch polycarbodiimit có 40% chất rắn.

150-gam dung dịch chứa polycarbodiimit được điều chế ở trên sau đó được nhũ hóa chính xác như trong ví dụ 1 để tạo ra 30% chất rắn trong DI-nước. Vật liệu này được gọi là (SI-HOEA)₁₂-(MDI-PCD)₅-(SI-HOEA)₁₂, là polycarbodiimit có cấu trúc như sau:



trong đó:

mỗi X^5 và X^6 là O;

mỗi A^1 và A^2 là gốc của hợp chất di-isoxyanat hữu cơ

(MDI);

q là O;

p là 1;

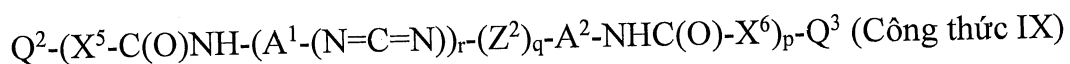
r là 5; và

mỗi Q^2 và Q^3 là $-(CH_2)_a-S-U$ (Công thức XI), trong đó $a = 2$ và U là oligome của 12 monome acrylat. Monome acrylat được thể hiện bởi $R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (Công thức II), trong đó R^3 là nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon, L^1 là nhóm alkylen với 2 nguyên tử cacbon, và R^2 là H.

Ví dụ 3. Điều chế $(SI-HOEA)_{12}-(DI-PCD)_{10}-(SI-HOEA)_{12}$

Trong bình phản ứng 3 cổ đáy tròn 500-mL, 64 g dung dịch $(SI-HOEA)_{12}$ oligome như được điều chế ở trên, 12 g MDI (MW 250), 74 g etylaxetat, và 0,05 g MPPO (chất xúc tác PCD) được trộn và phản ứng qua đêm ở nhiệt độ hồi lưu. Phổ FTIR cho thấy tất cả các NCO đều biến mất và được phản ứng thành uretan và polycarbodiimit (PCD). Phản ứng này tạo ra dung dịch polycarbodiimit có 40% chất rắn.

150-gam dung dịch chứa polycarbodiimit được điều chế ở trên sau đó được nhũ hóa chính xác như trong ví dụ 1 để tạo ra 30% chất rắn trong DI-nước. Vật liệu được đề cập đến dưới dạng $(SI-HOEA)_{12}-(MDI-PCD)_{10}-(SI-HOEA)_{12}$, là polycarbodiimit có cấu trúc như sau:



trong đó:

mỗi X^5 và X^6 là O;

mỗi A^1 và A^2 là gốc của hợp chất di-isoxyanat hữu cơ

(MDI);

q là O;

p là 1;

r là 10; và

mỗi Q^2 và Q^3 là $-(CH_2)_a-S-U$ (Công thức XI), trong đó $a = 2$ và U là oligome của 12 monome acrylat. Các monome acrylat được thể hiện bằng $R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (Công thức II), trong đó R^3 là nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon, L^1 là nhóm alkylen với 2 nguyên tử cacbon, và R^2 là H.

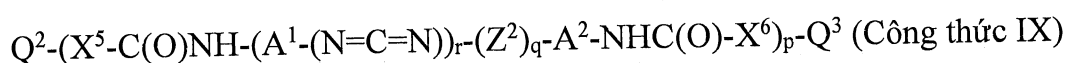
Ví dụ 4. Điều chế ODA₁₅/SA/PAPI/PCD (0,1/0,2/1/0,7)

Trong bình phản ứng 3 cổ đáy tròn 500-mL, 60,4 g dung dịch (ODA)₁₅ oligome như được điều chế ở trên, 4,8 g SA, 11,9 g PAPI, 72,9 g etylaxetat, và 0,05 g MPPO (chất xúc tác PCD) được trộn và phản ứng qua đêm ở nhiệt độ hồi lưu. Phổ FTIR cho thấy tất cả các NCO đều biến mất và được phản ứng thành uretan và polycarbodiimit (PCD). Phản ứng này tạo ra dung dịch polycarbodiimit có 40% chất rắn.

150-gam dung dịch chứa polycarbodiimit được điều chế ở trên sau đó được nhũ hóa chính xác như trong ví dụ 1 để tạo ra 30% chất rắn trong DI-nước. Vật liệu được đề cập đến dưới dạng ODA₁₅/SA/PAPI/PCD (0,1/0,2/1/0,7). Hợp chất polycarbodiimit này thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng bao gồm oligome chứa ít nhất một nhóm isoxyanat, PAPI, và SA. Oligome chứa isoxyanat là sản phẩm phản ứng của PAPI và rượu oligome ((ODA)₁₅), rượu oligome được điều chế bằng phản ứng của mercaptoetanol với trung bình 15 đơn vị lặp của monome (met)acrylat có công thức sau: $R^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (Công thức I), trong đó R^1 là nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon, và R^2 là H.

Ví dụ 5

Polycarbodiimit được điều chế như trong patent Mỹ số 8,440,779 dưới dạng "PCD-5" bằng phản ứng của (ODA)₄ oligome và rượu isostearyl sau đó là phản ứng carbodiimit hóa và phản ứng nhũ hóa. PCD có cấu trúc sau đây:



trong đó:

mỗi X^5 và X^6 là O;

mỗi A^1 và A^2 là gốc của hợp chất di-isoxyanat hữu cơ (MDI);

q là O;

p là 1;

r là 3;

Q^2 được thể hiện bằng $-(CH_2)_a-S-U$ này (Công thức XI), trong đó $a = 2$ và U là oligome của 4 monome acrylat có một nhóm alkyl có 18 nguyên tử cacbon;

và

Q^3 là nhóm hydrocacbon với 18 nguyên tử cacbon, cụ thể hơn là gốc rượu isostearyl.

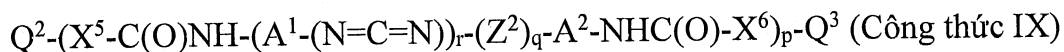
Ví dụ 6. Điều chế MDI/(AOI-SA)₁₂ (4:1)

Trong bình 3 cổ 250-mL, được lắp khít với thanh khuấy, vỏ gia nhiệt, bộ làm mát và nhiệt kế, được đặt 54 g (0,2 mol) SA, 28,2 g AOI (0,2 mol), 35 g etylaxetat, và 1 giọt DBTDL. Hỗn hợp phản ứng được phản ứng trong thời gian 5 giờ ở nhiệt độ 85°C dưới khí nitơ. Việc kiểm tra IR cho thấy rằng tất cả các isoxyanat được phản ứng.

Monome này là một ví dụ về công thức III, $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$, trong đó R^4 là stearyl, $X^1 = O$, $L^2 = \text{etyl}$, và $R^2 = H$.

Hỗn hợp này được làm mát đến nhiệt độ 60°C, và 1,3 g 2-mercaptoetanol (0,017 mol) và 0,2 g VAZO-67 được bổ sung vào. Hỗn hợp này được loại khí 3 lần bằng cách sử dụng chân không hút và nitơ và sau đó được gia nhiệt lên đến khoảng 70°C. Sự tỏa nhiệt mạnh bắt đầu lên đến nhiệt độ 88°C. Phản ứng được tiếp tục trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 85°C dưới khí nitơ. Sau đó, 0,05 g VAZO-67 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục trong thời gian 16 giờ. Dung dịch trong chứa oligome có chức hydroxyl được thu nhận. Hỗn hợp phản ứng được pha loãng bằng cách sử dụng 20 g etylaxetat và được làm mát đến nhiệt độ 30°C dưới khí nitơ. Sau đó, 17 g MDI (0,068 mol) và 0,1 g chất xúc tác MPPO được bổ sung vào. Hỗn hợp được gia nhiệt lên đến 90°C trong thời gian 16 giờ và dung dịch mờ nhẹ được tạo thành. Phân tích IR cho thấy rằng tất cả các

nhóm isoxyanat được phản ứng và các nhóm carbodiimit được tạo thành. PCD có cấu trúc sau đây:



trong đó:

mỗi X^5 và X^6 là O;

mỗi A^1 và A^2 là gốc của hợp chất di-isoxyanat hữu cơ

(MDI);

q là 0;

p là 1;

r là 7;

mỗi Q^2 và Q^3 là $-(CH_2)_a-S-U$ (Công thức XI), trong đó $a = 2$ và

U là oligome có 12 monome acrylat. Monome acrylat được thể hiện bởi

$R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (Công thức III), trong đó R^4 là nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon, L^2 là nhóm alkylen với 2 nguyên tử cacbon, và R^2 là H.

Hỗn hợp phản ứng ở trên sau đó được nhũ hóa như sau: 200 g hỗn hợp phản ứng có 50% chất rắn trong etylaxetat được bổ sung vào bình ba cổ 1000 mL, được lắp khít với thanh khuấy, vỏ gia nhiệt, nhiệt kế, và bộ làm mát. Hỗn hợp này được gia nhiệt lên đến 70°C và được trộn cho đến khi thu được dung dịch trong. Trong cốc bêse 1000-mL có chứa 3 g Tergitol 15-S-30, 6 g Tergitol TMN-6, và 3,7 g Armocare VGH-70, và 400 g DI-nước. Hỗn hợp này cũng được làm ấm lên đến nhiệt độ khoảng 70°C và sau đó được bổ sung trong khi khuấy mạnh vào dung dịch hữu cơ nêu trên trong bình ba cổ 1000-mL. Chất tiền nhũ hóa thu được ở nhiệt độ 70°C. Chất tiền nhũ hóa này được nén 3 lần thông qua thiết bị đồng hóa Manton-Gaulin 2 bước được gia nhiệt trước ở áp suất $3 \cdot 10^7$ Pa (300 bar). Dung môi được giải hấp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 45°C đến 50°C và chân không nằm trong khoảng từ 2666,44 Pa (20 mmHg) đến 3999,66 Pa (30 mmHg). Chất phân tán ổn định với khoảng 20% chất rắn trong nước được tạo thành. Cỡ hạt nằm trong khoảng từ 120 đến 180 nm.

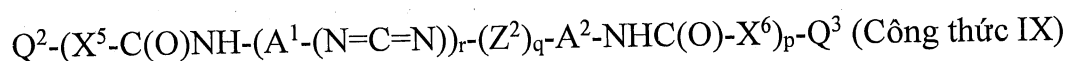
Ví dụ 7. Điều chế MDI/(Unilin 350 Acrylat)₁₀ (4:1)

Tổng hợp Unilin 350 Acrylat: Trong bình ba cổ 1000-mL được lắp khít với thanh khuấy, vỏ gia nhiệt, xiphông Dean Stark, bộ làm mát, và nhiệt kế có chứa 434 g (1 mol) rượu Unilin 350, 72 g (1 mol) axit acrylic, 200 g toluen, 0,02 g MEHQ, và 2,5 g axit metansulfonic. Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu và nước được thu giữ liên tục trong xiphông. Sau 8 giờ phản ứng, 17,5 g nước được thu lại. Hỗn hợp này được làm mát đến nhiệt độ 90°C và dung dịch chứa 1,6 g Na₂CO₃ trong 10 g nước được bổ sung từng giọt vào trong thời gian 15 phút. Phản ứng trung hòa mạnh được diễn ra. Hỗn hợp phản ứng được rửa 3 lần bằng cách sử dụng 200 g nước ở nhiệt độ 80°C. Lớp hữu cơ được thu lại và toluen được giải hấp dưới áp suất giảm bằng 5332,88 Pa (40 mmHg). Monome này là hợp chất có công thức I, R¹-OC(O)C(R²)=CH₂, trong đó R¹ là gốc Unilin (C₂₄-C₂₈).

Tổng hợp rượu oligome (Unilin 350 Acrylat)₁₀: Trong bình ba cổ 250-mL được lắp khít với thanh khuấy, bộ làm mát, nhiệt kế, và vỏ gia nhiệt có chứa 97,6 g (0,2 mol) “Unilin 350 Acrylat” được điều chế ở trên, 1,6 g (0,02 mol) 2-mercaptoetanol, 50 g toluen, và 0,15 g chất khơi mào VAZO-67. Hỗn hợp này được loại khí 3 lần bằng cách sử dụng chân không và áp suất khí nitơ và sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ 75°C dưới khí nitơ. Hỗn hợp này được tỏa nhiệt đến khoảng 102°C và phản ứng được tiếp tục trong thời gian khoảng 3 giờ ở nhiệt độ 85°C. Sau đó, 0,05 g VAZO-67 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục trong thời gian 16 giờ ở nhiệt độ 85°C. Dung dịch trong chứa oligome được chức hóa trong toluen được thu.

Tổng hợp MDI/(Unilin 350 Acrylat)₁₀ (4:1): Trong bình ba cổ 500-mL được lắp khít với thanh khuấy, bộ làm mát, nhiệt kế, và vỏ gia nhiệt có chứa dung dịch toluen chứa “rượu oligome (Unilin 350 Acrylat)₁₀” được điều chế ở trên. Tất cả toluen đều được giải hấp bằng cách sử dụng chân không hút ở nhiệt độ 80°C. Sau đó, 80 g MIBK, 20 g (0,08 mol) MDI, và 0,1 g chất xúc tác MPPO được bổ sung vào. Hỗn hợp này được gia nhiệt lên đến 90°C dưới khí nitơ trong thời gian 16 giờ và dung dịch mù nhẹ được thu. Phân tích IR cho thấy rằng tất cả các nhóm isoxyanat được phản ứng và nhóm carbodiimide được tạo ra.

200-gam mẫu của dung dịch chứa 50% chất rắn, được điều chế ở trên, có chứa trong bình ba cổ 1000-mL, được lắp khí với thanh khuấy, vỏ gia nhiệt, nhiệt kế, và bộ làm mát. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ 80°C và được trộn cho đến khi thu được dung dịch trong. Trong cốc bêse 1000-mL có chứa 3g Tergitol 15-S-30, 6 g Tergitol TMN-6, 3,7 g Armocare VGH-70, và 400 g DI-nước. Hỗn hợp này cũng được làm ấm lên đến nhiệt độ khoảng 80°C và sau đó được bổ sung trong khi khuấy mạnh vào dung dịch hữu cơ được đề cập ở trên vào bình ba cổ 1000-mL. Chất tiền nhũ hóa được thu ở nhiệt độ khoảng 80°C. Chất tiền nhũ hóa này được chuyển 3 lần qua thiết bị đồng hóa Manton-Gaulin 2 bước được gia nhiệt trước ở áp suất 3.10^7 Pa (300 bar) và nhiệt độ 80°C. Dung môi được giải hấp ở nhiệt độ bằng 50°C và chân không nằm trong khoảng từ 2666,44 Pa (20 mmHg) đến 3999,66 Pa (30 mmHg). Chất phân tán ổn định ở khoảng 20% chất rắn trong nước được tạo thành. Cỡ hạt nằm trong khoảng từ 120 đến 180 nm. Polycarbodiimit (tức là, PCD) có cấu trúc sau đây:



trong đó:

mỗi X^5 và X^6 là O;

mỗi A^1 và A^2 là gốc của hợp chất di-isoxyanat hữu cơ

(MDI);

q là O;

p là 1;

r là 7; và

mỗi Q^2 và Q^3 là $-(CH_2)_a-S-U$ (Công thức XI), trong đó $a = 2$ và U là oligome chứa 10 monome acrylat có một nhóm alkyl có khoảng 30 nguyên tử cacbon.

Ví dụ 8. Điều chế MDI/(AOI-Unilin 350)₁₀ (4:1)

Tổng hợp AOI-Unilin 350 Acrylat: Trong bình ba cổ 250-mL, được lắp khí với thanh khuấy, bộ làm mát, nhiệt kế, và vỏ gia nhiệt có chứa 86,8 g (0,2 mol) rượu Unilin 350, 28,2 g (0,2 mol) AOI, 40 g etylaxetat, và 1 giọt chất xúc tác DBTDL. Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt lên đến 80°C trong thời gian 5 giờ dưới khí nitơ. Phân tích IR

cho thấy rằng rất cả các nhóm isoxyanat được phản ứng. Dung dịch trong ở nhiệt độ 80°C được thu.

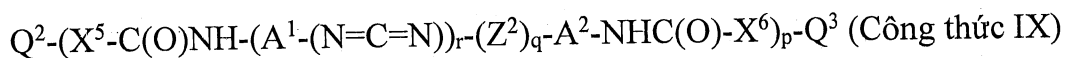
Monome này là một ví dụ về công thức III, $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$, trong đó R^4 là gốc Unilin (C24-C28), $X^1 = O$, $L^2 = \text{ethyl}$, và $R^2 = H$.

Tổng hợp rượu oligome (AOI-Unilin 350)₁₀: Trong bình ba cổ 500-mL được lắp khít với thanh khuấy, bộ làm mát, nhiệt kế, và vỏ gia nhiệt có chứa 115 g (0,2 mol) “AOI-Unilin 350 Acrylat” được điều chế ở trên, 1,6 g (0,02 mol) 2-mercaptoetanol, 50 g etylaxetat, và 0,2 g chất khơi mào VAZO-67. Hỗn hợp này được loại khí 3 lần bằng cách sử dụng chân không và áp suất khí nitơ và sau đó được gia nhiệt đến nhiệt độ 75°C dưới khí nitơ. Hỗn hợp này được tỏa nhiệt đến khoảng 96°C và phản ứng được tiếp tục trong thời gian khoảng 3 giờ ở nhiệt độ 85°C. Sau đó, 0,05 g VAZO-67 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục trong thời gian 16 giờ ở nhiệt độ 85°C. Dung dịch trong chứa oligome được chức hóa trong etylaxetat được thu.

Tổng hợp MDI/(AOI-Unilin 350)₁₀ (4:1): Trong bình ba cổ 500-mL được lắp khít với thanh khuấy, bộ làm mát, nhiệt kế, và vỏ gia nhiệt có chứa dung dịch etylaxetat chứa “rượu oligome AOI-Unilin 350-10”, được điều chế ở trên. Tất cả các etylaxetat được giải hấp bằng cách sử dụng chân không hút ở nhiệt độ 80°C. Sau đó, 80 g MIBK, 20 g (0,08 mol) MDI, và 0,1 g chất xúc tác MPPO được bổ sung vào. Hỗn hợp được gia nhiệt lên đến 90°C dưới khí nitơ trong thời gian 16 giờ và dung dịch mờ nhẹ được thu. Phân tích IR cho thấy rằng tất cả các nhóm isoxyanat được phản ứng và nhóm carbodiimide được tạo thành.

200-gam mẫu của dung dịch chứa 50% chất rắn, được điều chế ở trên, có chứa trong bình ba cổ 1000-mL, được lắp khít với thanh khuấy, vỏ gia nhiệt, nhiệt kế, và bộ làm mát. Hỗn hợp này được gia nhiệt đến nhiệt độ 80°C và được trộn cho đến khi thu được dung dịch trong. Trong cốc bệse 1000-mL có chứa 3 g Tergitol 15-S-30, 6 g Tergitol TMN-6, 3,7 g Armocare VGH-70, và 400 g DI-nước. Hỗn hợp này cũng được làm ấm lên đến nhiệt độ khoảng 80°C và sau đó được bổ sung trong khi khuấy mạnh vào dung dịch hữu cơ được đề cập ở trên trong bình ba cổ 1000-mL. Chất tiền nhũ hóa thu được ở nhiệt độ khoảng 80°C. Chất tiền nhũ hóa được chuyển 3 lần qua thiết bị đồng hóa Manton-Gaulin 2 bước được gia nhiệt trước ở áp suất $3 \cdot 10^7$ Pa (300 bar) và nhiệt độ

80°C. Dung môi được giải hấp ở nhiệt độ 50°C và chân không nằm trong khoảng từ 2666,44 Pa (20 mmHg) đến 3999,66 Pa (30 mmHg). Chất phân tán ổn định với khoảng 20% chất rắn trong nước được tạo thành. Polycarbodiimit (PCD) có cấu trúc sau đây:



trong đó:

mỗi X^5 và X^6 là O;

mỗi A^1 và A^2 là gốc của hợp chất di-isoxyanat hữu cơ

(MDI);

q là O;

p là 1;

r là 7; và

mỗi Q^2 và Q^3 là $-(CH_2)_a-S-U$ (Công thức XI), trong đó $a = 2$ và U là oligome có 10 monome acrylat. Monome acrylat được thể hiện bằng $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (Công thức III), trong đó R^4 là nhóm hydrocacbon có khoảng 30 nguyên tử cacbon, L^2 là nhóm alkylen với 2 nguyên tử cacbon, và R^2 là H.

Ví dụ so sánh A

Polycarbodiimit được điều chế như trong patent Mỹ số 8,440,779 dưới dạng “PCD-2” bằng phản ứng của oligome (iBMA)₈ và rượu isostearyl sau đó là phản ứng carbodiimit hóa và phản ứng nhũ hóa. iBMA là isobutylmetacrylat là hydrocacbon acrylat mạch ngắn.

Ví dụ so sánh B (CE B)

Đây là chất kỵ nước hóa chất chứa flo được điều chế như trong công bố đơn quốc tế số WO2013/162704 Ví dụ 1.

Ví dụ so sánh C-E

Ví dụ so sánh C và D (CE C và CE D) là sản phẩm không chứa flo thương mại đối với các sản phẩm hoàn thiện chứa chất kỵ nước có độ bền cao có bán trên thị trường dưới tên thương mại “PHOBOL RSH” và “PHOBOTEX RHW” một cách tương ứng từ

Huntsman Textile Effects, Singapore. “PHOBOL RSH” được phân tích bằng $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ và được phát hiện là không chứa nhóm chức carbodiimide nhưng chủ yếu chứa vật liệu dạng sáp (khoảng 75%) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, trong đó n trung bình = xấp xỉ 25, và các lượng nhỏ hơn của nhóm chức silicon, polystyren, và carboximide.

Ví dụ so sánh E (CE E) là sản phẩm không chứa flo thương mại đối với sản phẩm hoàn thiện chứa chất kỵ nước có độ bền cao có bán trên thị trường dưới tên thương mại “FREEPEL 1225” từ Emerald Performance Materials, Cuyahoga Falls, Ohio.

Thử nghiệm đánh giá độ bền phun của polycarbodiimide trong các ví dụ từ 1 đến 8 và các ví dụ so sánh từ A đến E

Các ứng dụng của các chất phân tán đối với vải trong bảng 1 được tiến hành như trong “Quy trình xử lý thông qua quy trình “đệm”. Trước khi phủ lên vải sợi, các chất phân tán polyme được pha loãng với DI-nước đến 0,6% chất rắn. Đối với WPU, xem bảng 1. Sau khi phủ, vải được sấy khô và được xử lý ở nhiệt độ 150°C trong thời gian 2 phút và được điều hòa qua đêm ở nhiệt độ trong phòng trước khi thử nghiệm. Mức đánh giá về trị số phun được xác định như trong phương pháp thử nghiệm “Đánh giá độ bền phun (SR)”.

Bảng 1: Đánh giá độ bền phun của polycarbodiimide

Ví dụ	Vi sợi PES (WPU 100%) ban đầu	Vi sợi PA (WPU 93%) ban đầu	PES 10LD	PA 10LD	PES 20LD	PA 20LD
1	95	100	90	100	90	100
2	100	100	100	100	100	100
3	100	100	90	100	90	100
4	100	100	95	100	90	100
5	80	90	NT	NT	NT	NT
6	100	100	80	90	80	80
7	80	90	80	90	80	90
8	100	100	90	80	90	80
CE A	50	70	NT	NT	NT	NT
CE B	100	100	80	50	80	50
CE C	100	100	70	0	0	0
CE D	100	100	0	0	0	0
CE E	100	100	50	0	0	0

NT = không được thử nghiệm; “XLD” là các chu trình sấy khô và giặt X

Hỗn hợp pha trộn của polycarbodiimit và sáp

Bề xử lý đã được chuẩn bị chứa một lượng xác định của hỗn hợp pha trộn sáp/polycarbodiimit. Các chất xử lý được phủ cho lớp nền thử nghiệm bằng cách đệm (xem “Quy trình xử lý thông qua quy trình “đệm””) để tạo ra nồng độ như được chỉ ra trong phần ví dụ (dựa trên trọng lượng vải và được chỉ ra dưới dạng SOF (các chất rắn trên vải)). Các mẫu được sấy khô và được xử lý (nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 đến 170°C trong thời gian từ 1 đến 5 phút). Sau khi sấy khô và xử lý nhiệt, các lớp nền được thử nghiệm về các tính chất kỵ nước của chúng như đối với “Mức đánh giá độ bền phun (SR)”.

Ví dụ so sánh

Ví dụ so sánh F (CE F) chỉ là sáp parafin 1 (SOF 1 và 0,5%) với các kết quả đánh giá độ bền phun được thể hiện trong bảng 2. CE C là sản phẩm không chứa flo thương mại đối với các sản phẩm hoàn thiện chứa chất kỵ nước độ bền cao có bán trên thị trường dưới tên thương mại “PHOBOL RSH” từ Huntsman Textile Effects, Singapore.

Các ví dụ 9 và 9A. Hỗn hợp pha trộn của PCD và sáp parafin 1

Sáp parafin 1 (268,8 g) được hòa tan trong 403,2 g etylaxetat ở nhiệt độ 65°C (dung dịch A) trong bình đáy tròn ba cổ 2-L. Mẫu của 10,75 g Armorcare VGH-70, 13,44 g Brij S2, và 13,44 g Brij S20 được hòa tan trong 731,2 g DI-nước (dung dịch B) trong cốc thủy tinh bệse 1-L ở nhiệt độ 65°C. Dung dịch A và B được trộn và khuấy trong thời gian 15 phút ở nhiệt độ 65°C. Hỗn hợp của các dung dịch A và B sau đó được đồng hóa bằng cách chuyển qua thiết bị đồng hóa (Microfluidics Corp., HC8000) ở nhiệt độ 65°C hai lần. Etylaxetat được loại bỏ bằng bước chưng cất chân không ở nhiệt độ 40°C. Propylene glycol (74,25 g) sau đó được bổ sung vào dưới dạng chất bảo vệ đông lạnh. Hàm lượng chất rắn của nhũ tương sáp thu được là 25%.

Để tạo ra tỷ lệ SOF bằng 7:3 giữa parafin và PCD, 82,4 g nhũ tương PCD trong ví dụ 5 được bổ sung vào 200 g nhũ tương sáp parafin 1 ở trên ở nhiệt độ trong phòng để tạo ra nhũ tương đã được phối trộn với hàm lượng chất rắn bằng 25,2%. Để thu được % SOF được thể hiện trong bảng 3, phần cất của hỗn hợp này sau đó được bổ sung vào 150 mL DI-nước và được sử dụng để ngâm và xử lý vải như đối với “Quy trình xử lý

thông qua quy trình “đệm”. Các tỷ lệ khác được thử nghiệm bằng cách thay đổi tỷ lệ khối lượng của sáp và PCD như được thể hiện trong bảng 2 dưới dạng EX9.

Quy trình không trộn trước khác cũng được sử dụng (EX9A). Đối với tỷ lệ SOF bằng 7:3 giữa parafin và PCD, 5,98 g nhũ tương sáp parafin 1, và 2,49 g nhũ tương PCD (EX5 PCD) trong ví dụ 5 ban đầu không được trộn trước nhưng mỗi loại được bổ sung riêng rẽ vào 150 g nước và sau đó được trộn kỹ trước khi ngâm và xử lý vải như đối với “Quy trình xử lý thông qua quy trình “đệm””. Các tỷ lệ khác được thử nghiệm bằng cách thay đổi tỷ lệ khối lượng giữa sáp và PCD như được thể hiện trong bảng 2. Như được thể hiện trong bảng 2, quy trình trộn khác này tạo ra các kết quả sai khác không đáng kể (EX9 so với EX9A).

Bảng 2: Đánh giá độ bền phun của hỗn hợp phối trộn của polycarbodiimit với sáp parafin 1

Ví dụ	% SOF	PPP (73% WPU) Ban đầu	NTD (66% WPU) Ban đầu	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
Chỉ có CEF parafin 1	1 (0,5)	0 (0)	50 (50)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Chỉ có PCD Ví dụ 5	1	85	100	85	90	80	75
CEC	1 (0,5)	100 (90)	100 (100)	80 (50)	70 (60)	60 (50)	60 (50)
Chỉ có EX9 3:7 parafin 1: PCD	1 (0,5)	80 (80)	90 (80)	80 (80)	85 (80)	80 (75)	75 (50)

EX9 4:6 Parafin 1: PCD	1 (0,5)	100 (80)	100 (80)	90 (80)	85 (70)	80 (75)	70 (50)
EX9 5:5 Parafin 1: PCD	1 (0,5)	100 (80)	100 (80)	100 (80)	90 (75)	80 (75)	75 (50)
EX9 7:3 Parafin 1: PCD	1 (0,5)	85 (80)	90 (80)	85 (70)	80 (50)	80 (70)	50 (50)
EX9A 7:3 Parafin 1: PCD	1	100	100	100	90	80	50
EX9A 6:4 Parafin 1: PCD	1	85	85	80	70	80	50
EX9A 5:5 Parafin 1: PCD	1	85	90	80	80	80	60
EX9A 4:6 Parafin 1: PCD	1	85	90	85	85	80	70

Các ví dụ 10 và 10A. Hỗn hợp phối trộn của PCD và sáp parafin 2

Nhũ tương PCD trong ví dụ 5 (34,88 g) được bổ sung vào 42 g nhũ tương parafin 2 ở nhiệt độ trong phòng để tạo ra nhũ tương được phối trộn với hàm lượng chất rắn bằng 39%. Tỷ lệ khối lượng của parafin so với PCD là 7:3. Để thu được SOF 1% được thể hiện trong bảng 3, phần cất của hỗn hợp này sau đó được bổ sung vào 150 mL DI-nước và được sử dụng để ngâm và xử lý vải như đối với “Quy trình xử lý thông qua quy trình “đệm”” (EX10).

Quy trình không trộn trước khác cũng được sử dụng (EX10A). Đối với tỷ lệ SOF bằng 7:3 giữa parafin và PCD, 2,88 g nhũ tương sáp parafin 2, và 2,47 g nhũ tương PCD trong ví dụ 5 ban đầu không được trộn trước nhưng được bổ sung riêng rẽ vào 150 g nước và sau đó được trộn kỹ trước khi ngâm và xử lý vải như đối với “Quy trình xử lý thông qua quy trình “đệm””. Tỷ lệ 6:4 cũng được thử nghiệm bằng cách thay đổi tỷ lệ khối lượng của sáp và PCD như được thể hiện trong bảng 3. Như được thể hiện trong

bảng 3, quy trình trộn khác này tạo ra các kết quả sai khác không đáng kể (EX10 so với EX10A).

Bảng 3: Đánh giá độ bền phun của hỗn hợp phối trộn của polycarbodiimit với sáp parafin 2

Ví dụ	% SOF	PPP (WPU 73%) Ban đầu	NTD (WPU 66%) Ban đầu	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
chỉ có CEG Parafin 2	1	90	80	50	50	50	0
chỉ có PCD Ví dụ 5	1	85	100	85	90	80	75
EX10 7:3 Parafin 2: PCD	1	80	90	80	75	75	50
EX10A 7:3 Parafin 2: PCD	1	100	100	90	80	80	60
EX10A 6:4 Parafin 2: PCD	1	90	100	85	85	75	60

Ví dụ 11. Hỗn hợp phối trộn của PCD và sáp parafin (chất đồng nhũ hóa dung môi)

Sáp parafin 1 (40 g) được hòa tan trong 60 g MIBK ở nhiệt độ 70°C. Mẫu 42,86 g PCD (được tạo thành như trong patent Mỹ số 8,440,779 “PCD 5” nhưng được giữ lại không được nhũ hóa trong MIBK (40% chất rắn)) được bổ sung vào và được trộn ở nhiệt độ 70°C. Brij S2 (2,86 g), 2,86 g Brij S20, 2,29 g Armorcare VGH-70, và 171,42 g nước được bổ sung vào và được trộn kỹ ở nhiệt độ 70°C. Hỗn hợp này được đồng hóa hai lần ở nhiệt độ 70°C và dung môi được làm bay hơi trong chân không ở nhiệt độ 40°C. Propylene glycol (17,2 g) được bổ sung vào nhũ tương thu được dưới dạng chất bảo vệ đông lạnh. Nhũ tương cuối cùng có hàm lượng các chất rắn bằng 23%. Bước phủ lên vải là tương tự như trong ví dụ 9.

Bảng 4: Đánh giá độ bền phun của hỗn hợp phối trộn của PCD với sáp parafin (Chất đồng nhũ hóa dung môi)

Ví dụ	% SOF	PPP (WPU 70%) Ban đầu	NTD (WPU 66%) Ban đầu	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
chỉ có sáp CEL parafin 1	1	50	50	0	0	0	0
chỉ có PCD Ví dụ 5	1	85	100	85	90	80	75
EX11 7:3 parafin 1: PCD	1	100	90	90	70	70	50

Ví dụ 12. Hỗn hợp phối trộn của PCD không phải oligome (“dialcohol”) với sáp parafin

Ví dụ này là hỗn hợp phối trộn của sáp parafin 1 và PCD từ patent Mỹ số 5,817,249 được chỉ ra trong bản mô tả này dưới dạng “HCD-1” được tạo thành từ “Prisorene 3515” (rượu isostearyl mạch nhánh methyl có bán trên thị trường từ Unichema Chemie, Gouda, The Netherlands) và MDI. Sự thay đổi này chỉ là thay đổi về sự bao gói chất nhũ hóa trong ví dụ 1 của sáng chế.

Bảng 5: Đánh giá độ bền phun của hỗn hợp phối trộn của PCD không phải oligome với sáp parafin

Ví dụ	% SOF	PPP (WPU 70%) Ban đầu 140°C	NTD (WPU 66%) Ban đầu 140°C	PPP 5LD 140°C	NTD 5LD 140°C	PPP 20LD 140°C	NTD 20LD 140°C
Chỉ có CEF parafin 1	1	0	50	0	0	0	0
chỉ có PCD HCD-1	1	70	75	60	50	50	50
EX12 7:3 parafin 1: HCD-1	1	90	90	70	50	50	0

EX12 5:5 parafin 1: HCD-1	1	90	90	70	50	50	50
---------------------------------	---	----	----	----	----	----	----

Ví dụ so sánh. PCD được phối trộn với sáp không phải parafin

Sáp montan (30 g) được hòa tan trong 45 g etylaxetat ở nhiệt độ 75°C (dung dịch A) trong bình thót cổ đáy tròn ba cổ 2-L. Tergitol TMN-6 (1,8 g) và 1,5 g Tergitol 15-S-30 được hòa tan trong 120 g DI-nước (dung dịch B) trong cốc bệse thủy tinh 1-L ở nhiệt độ 65°C. Các dung dịch A và B được trộn và khuấy trong thời gian 15 phút ở nhiệt độ 65°C. Hỗn hợp của các dung dịch A và B sau đó được siêu âm bằng thiết bị siêu âm 'Branson Sonifier 450' trong thời gian 4 phút ở 90% chu trình làm việc. Etylaxetat được loại bỏ bằng bước chưng cất chân không ở nhiệt độ 40°C. Hàm lượng các chất rắn của nhũ tương thu được là 22%.

Nhũ tương EX5 PCD (11,21 g) được bổ sung ở nhiệt độ trong phòng vào 30,91 g nhũ tương sáp montan được tạo thành ở trên để tạo ra nhũ tương đã được phối trộn với hàm lượng các chất rắn bằng 23%. Để thu được SOF 1% được thể hiện trong bảng 3, phần cất của hỗn hợp này sau đó được bổ sung vào 150 mL DI-nước và được sử dụng để ngâm và xử lý vải như đối với “Quy trình xử lý thông qua quy trình “đệm” (CE I).

Nhũ tương sáp PE (2,39 g) và 2,49 g nhũ tương EX5 PCD ban đầu không được trộn trước nhưng được bổ sung riêng rẽ vào 150 g nước và sau đó được trộn kỹ trước khi ngâm và xử lý vải như đối với “Quy trình xử lý thông qua quy trình “đệm” (CE K).

Nhũ tương sáp cacnauba (3,70 g) và 2,49 g nhũ tương EX5 PCD ban đầu không được trộn trước nhưng được bổ sung riêng rẽ vào 150 g nước và sau đó được trộn kỹ trước khi ngâm và xử lý vải như trong “Quy trình xử lý thông qua quy trình “đệm” (CE M).

Sáp ong (26,88 g) được hòa tan trong 40,32 g etylaxetat ở nhiệt độ 65°C (dung dịch A) trong bình thót cổ đáy tròn ba cổ 1L. Ethoquad C-12 (0,72 g), 1,61 gam Tergitol TMN-6, và 0,81 g Tergitol 15-S-30 được hòa tan trong 73,12 g DI-nước (dung dịch B) trong cốc bệse thủy tinh 1-L ở nhiệt độ 65°C. Các dung dịch A và B được trộn và khuấy trong thời gian 15 phút ở nhiệt độ 65°C. Hỗn hợp của các dung dịch A và B sau đó được đồng hóa bằng cách chuyển qua thiết bị đồng hóa (Microfluidics Corp., HC8000) ở nhiệt

độ 65°C hai lần. Etylaxetat được loại bỏ bằng bước chưng cất chân không ở nhiệt độ 40°C. Propylen glycol (7,53 g) sau đó được bổ sung vào dưới dạng chất bảo vệ đông lạnh. Hàm lượng các chất rắn của nhũ tương thu được là 26,4%. Nhũ tương EX5 PCD (4,39 g) được bổ sung vào 10 g nhũ tương sáp ong được tạo thành ở trên ở nhiệt độ trong phòng để tạo ra nhũ tương đã được phối trộn với hàm lượng các chất rắn bằng 26,2%. Tỷ lệ khối lượng giữa sáp ong và chất rắn EX5 PCD là 7:3. Để thu được SOF 1% được thể hiện trong bảng 6, phần cất của hỗn hợp này sau đó được bổ sung vào 150 mL DI-nước và được sử dụng để ngâm và xử lý vải như đối với “Quy trình xử lý thông qua quy trình “đệm” (CE O).

Các kết quả phun đối với tất cả các sáp không phải parafin trong bảng 6. Tất cả các hỗn hợp phối trộn với PCD đều sử dụng PCD trong ví dụ 5.

Bảng 6: Đánh giá độ bền phun của PCD được phối trộn với sáp không phải parafin

Ví dụ	% SOF	PPP (WPU 73%) Ban đầu	NTD (WPU 66%) Ban đầu	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
chỉ có PCD Ví dụ 5	1	85	100	85	90	80	75
chỉ có sáp CE H Montan	1	0	0	0	0	0	0
CE I 7:3 Montan: PCD	1	70	70	50	50	0	0
chỉ có sáp CE J PE	1	0	0	0	0	0	0
CE K 7:3 sáp PE: PCD	1	70	75	60	60	50	50
chỉ có sáp CEL cacnauba	1	0	0	0	0	0	0
CE M 7:3 sáp cacnauba: PCD	1	80	85	80	85	70	50
chỉ có sáp ong CEN	1	0	50	0	0	0	0

CEO 5:5 sắp ong: PCD	1	80	75	75	60	70	50
-------------------------	---	----	----	----	----	----	----

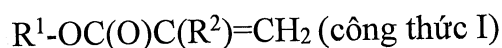
Các phần mô tả đầy đủ về các patent, tài liệu sáng chế, và các công bố được trích dẫn trong bản mô tả này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn như thể là mỗi tài liệu được kết hợp riêng lẻ. Các cải biến và các thay đổi khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng đối với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực liên quan mà không tách rời khỏi phạm vi của sáng chế. Cần phải hiểu rằng sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án và ví dụ minh họa được nêu trong bản mô tả này và các ví dụ và phương án này được thể hiện chỉ là một ví dụ với phạm vi bộc lộ chỉ giới hạn ở các điểm yêu cầu bảo hộ được nêu trong bản mô tả này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xử lý lớp nền sợi, phương pháp này bao gồm bước phủ chế phẩm xử lý không chứa flo với lượng đủ để tạo ra tính kỵ nước của lớp nền sợi, trong đó chế phẩm xử lý này chứa:

ít nhất một hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa chứa ít nhất một oligome, trong đó oligome này bao gồm ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp, trong đó mỗi trong số ít nhất hai đơn vị lặp này bao gồm ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó oligome này bao gồm ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất hai đơn vị lặp của ít nhất một monome (met)acrylat, trong đó monome (met)acrylat có công thức sau:

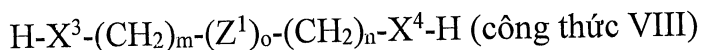


trong đó:

R^1 bao gồm nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon; và

R^2 là H hoặc CH_3 .

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó polycarbodiimit còn được điều chế từ hỗn hợp phản ứng gồm ít nhất một hợp chất hai chức phản ứng với isoxyanat có công thức sau:



trong đó:

X^3 và X^4 độc lập là S, -NH, -N(R^{10}), hoặc O, trong đó R^{10} là nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

m và n độc lập là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 12;

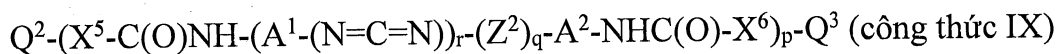
o là 0 hoặc 1; và

Z^1 được chọn từ:

nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

nhóm polydimetylsiloxan hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp dimetylsiloxan;
 nhóm alkylen oxit hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp alkylen oxit; và
 hỗn hợp của chúng.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm bước phủ chế phẩm không chứa flo chứa ít nhất một hợp chất polycarbodiimit có công thức:



trong đó:

X^5 và X^6 độc lập là S, -NH, -N(R¹¹), hoặc O, trong đó R¹¹ là nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

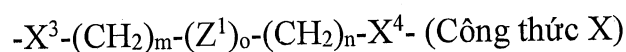
A^1 và A^2 độc lập là gốc của hợp chất diisoxyanat hữu cơ thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat từ đó;

$q = 0$ hoặc 1;

p là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10;

r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 20;

Z^2 là nhóm hóa trị hai có công thức:



trong đó:

X^3 và X^4 độc lập là S, -NH, -N(R¹¹), hoặc O, trong đó R¹¹ là nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

m và n độc lập là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 12;

o là 0 hoặc 1; và

Z^1 được chọn từ:

nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

nhóm polydimetylsiloxan hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp dimetylsiloxan;

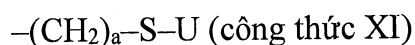
nhóm alkylen oxit hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp alkylen oxit; và

hỗn hợp của chúng;

Q^2 và Q^3 độc lập được chọn từ:

nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon; và

nhóm có công thức:



trong đó:

a là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10;

S là lưu huỳnh; và

U được chọn từ:

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon;

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat chứa uretan, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon;

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat chứa ure, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon; và

hỗn hợp của chúng;

với điều kiện là cả Q^2 và Q^3 đều không phải là nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chế phẩm xử lý còn chứa ít nhất một sáp parafin.

6. Chế phẩm không chứa flo chứa:

ít nhất một sáp parafin; và

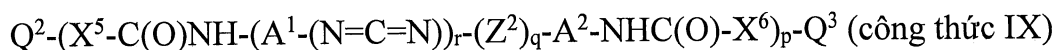
ít nhất một hợp chất polycarbodiimit;

trong đó ít nhất một hợp chất polycarbodiimit có ít nhất hai nhóm hydrocacbon, mỗi nhóm có ít nhất 16 nguyên tử cacbon; hoặc

trong đó ít nhất một hợp chất polycarbodiimit thu được từ phản ứng carbodiimit hóa của hỗn hợp phản ứng carbodiimit hóa chứa ít nhất một oligome, trong đó oligome

này bao gồm ít nhất một nhóm cuối isoxyanat và ít nhất là hai đơn vị lặp, trong đó mỗi trong số ít nhất hai đơn vị lặp này bao gồm ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon.

7. Chế phẩm theo điểm 6, trong đó hợp chất polycarbodiimit có công thức sau:



trong đó:

X^5 và X^6 độc lập là S, -NH, -N(R^{11}), hoặc O, trong đó R^{11} là nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

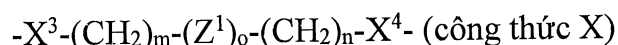
A^1 và A^2 độc lập là gốc của hợp chất diisoxyanat hữu cơ thu được bằng cách loại bỏ các nhóm isoxyanat từ đó;

$q = 0$ hoặc 1;

p là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10;

r là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 20;

Z^2 là nhóm hóa trị hai có công thức:



trong đó:

X^3 và X^4 độc lập là S, -NH, -N(R^{11}), hoặc O, trong đó R^{11} là nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

m và n độc lập là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 12;

o là 0 hoặc 1; và

Z^1 được chọn từ:

nhóm alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

nhóm polydimetylsiloxan hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp dimetylsiloxan;

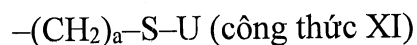
nhóm alkylen oxit hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp alkylen oxit; và

hỗn hợp của chúng;

Q^2 và Q^3 độc lập được chọn từ:

nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon; và

nhóm có công thức:



trong đó:

a là các số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 10;

S là lưu huỳnh; và

U được chọn từ:

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon;

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat chứa uretan, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon;

oligome chứa từ 2 đến 20 đơn vị lặp của monome (met)acrylat chứa ure, mỗi đơn vị lặp độc lập bao gồm một nhóm alkyl có ít nhất 16 nguyên tử cacbon; và

hỗn hợp của chúng;

với điều kiện là cả Q^2 và Q^3 đều không phải là nhóm hydrocacbon có ít nhất 2 nguyên tử cacbon.

8. Chế phẩm theo điểm 6, trong đó sáp parafin có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 40°C đến 70°C.

9. Chế phẩm theo điểm 6, trong đó sáp parafin có mặt trong chế phẩm xử lý với lượng nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 70% trọng lượng, và polycarbodiimit có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 70% trọng lượng.

10. Lớp nền sợi được xử lý bằng chế phẩm theo điểm 6.