



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

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

(11)



1-0027956

(51)⁷ C08F 251/00; C14C 3/22; C08F 289/00 (13) B

(21) 1-2013-04079

(22) 25/05/2012

(86) PCT/EP2012/059825 25/05/2012

(87) WO2012/163823 06/12/2012

(30) 1109270.7 02/06/2011 GB; 11174207.8 15/07/2011 EP

(45) 25/04/2021 397

(43) 25/04/2014 313A

(73) LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)

Kennedyplatz 1, 50569 Köln, Germany

(72) SONG, Ma (CN).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) POLYME GHÉP CHỨA POLYSACARIT VÀ POLYPEPTIT HOẶC CÁC DẪN XUẤT TƯƠNG ỨNG CỦA NÓ LÀM CHẤT THUỘC DA TỔNG HỢP, VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT POLYME GHÉP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến polyme ghép chứa polysacarit hoặc polypeptit hoặc các dẫn xuất tương ứng của nó, có thể thu được bằng cách polyme hóa gốc tự do của A) monome được chọn từ hoặc hỗn hợp monome của (a) axit acrylic hoặc axit metacrylic hoặc hỗn hợp của chúng hoặc của muối kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ hoặc amoni của chúng với lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 100% theo khối lượng, (b) monome không bão hòa về mặt monoetylen khác mà có thể đồng polyme hóa với monome (a) với lượng nằm trong khoảng từ 0% đến 80% theo khối lượng và (c) monome có ít nhất 2 liên kết đôi không liên hợp không bão hòa về mặt etylen trong phân tử với lượng nằm trong khoảng từ 0% đến 5% theo khối lượng, với sự có mặt của hoặc là B1) polysacarit, polysacarit được thoái biến nhờ oxy hóa, nhờ thủy phân hoặc nhờ enzym, polysacarit được thoái biến nhờ thủy phân được oxy hóa hoặc được thoái biến nhờ enzym được oxy hóa, hoặc các sản phẩm được thoái biến được biến đổi về mặt hóa học, mono-, oligo- hoặc polysacarit được biến đổi về mặt hóa học hoặc hỗn hợp của các hợp chất đã nêu và/hoặc B2) polypeptit, polypeptit được thoái biến nhờ thủy phân hoặc enzym và tùy ý được biến đổi về mặt hóa học hoặc hỗn hợp của các hợp chất đã nêu ở tỷ lệ khối lượng A:(B1 + B2) nằm trong khoảng từ 60:40 đến 1:99 và B1:B2 nằm trong khoảng từ 97:3 đến 3:97.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến polyme ghép đặc hiệu được tạo thành chủ yếu từ polysacarit và polypeptit, quy trình sản xuất polyme ghép này và polyme ghép này được sử dụng làm chất thuộc da tổng hợp dùng cho da thuộc.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong công nghiệp da thuộc hiện đại, một lịch sử thành công nổi bật là ứng dụng của chất thuộc da tổng hợp. Từ khi sáng chế ra nó vào những năm 40, chất thuộc da tổng hợp mở ra sự phát triển của khoa học và công nghệ để thỏa mãn các yêu cầu làm da thuộc, đảm bảo da thuộc vẫn là một trong các vật liệu được ưu tiên nhất đối với các ứng dụng như: giày dép, quần áo và các vật dụng yêu thích cũng như một số quy trình công nghiệp. Chất thuộc da tổng hợp có khả năng cải thiện các đặc tính cơ học của da thuộc, biến đổi các đặc tính thẩm mỹ của da thuộc và giúp cho đạt được các đặc tính màu mong muốn.

Thông thường, chất thuộc da tổng hợp thông thường được tạo thành chủ yếu từ các hợp chất aryl-các chất ngưng tụ formaldehyt, hợp chất amin-chất ngưng tụ formaldehyt hoặc dạng kết hợp của chúng. Các hợp chất aryl được sử dụng thông dụng nhất là phenol và các dẫn xuất của nó (axit phenol sulphonic, sulphon) và naphtalen. Các hợp chất amin thường là ure, dixyandiamit hoặc melamin. Đã chấp nhận rộng rãi rằng, formaldehyt là độc đối với con người cũng như là đối với môi trường. Các hợp chất aryl, đặc biệt là phenol là độc, ăn mòn và thoái biến sinh học chậm.

Do đó, các dạng thay thế khác có trên thị trường của cho chất thuộc da tổng hợp truyền thống trong công nghiệp da thuộc (hoặc các sản phẩm tương tự được sử dụng trong công nghiệp dệt) là sống còn cho sự phát triển có thể chứng minh được của các ngành công nghiệp này. Những dạng thay thế hiển nhiên là các tanin thực vật làm chất thuộc da tổng hợp được phát triển để thay thế chúng. Các tanin thực vật được chiết từ một số dạng gỗ cứng do đó có mức cung giới hạn và các tanin thực vật còn thiếu một

số đặc tính kỹ thuật rất quan trọng của chất thuộc da tổng hợp.

Nhiều loại polyme tổng hợp khác cũng được áp dụng trong quy trình thuộc da. Polyme hoặc copolyme được tạo thành chủ yếu từ axit acrylic, axit metacrylic, axit maleic hoặc anhydrit, este của chúng, vinyl axetat và các hợp chất không bão hòa khác được sử dụng trong quy trình thuộc da. Copolyme của axit styren-maleic (amit, muối hoặc este), styren-butadien (và các sản phẩm cộng maleic của nó), polyeste mạch ngắn, polyimit mạch ngắn, polyuretan và các loại polyme phân tán trong nước khác được phát hiện ra là hữu dụng đối với một số quy trình thuộc da các ứng dụng. Tuy nhiên, tất cả các sản phẩm này được sử dụng bổ trợ cho chất thuộc da tổng hợp truyền thống, hơn là thay thế chúng.

Quy trình tạo da thuộc tổng hợp thông thường được bộc lộ trong patent Mỹ số 4,009,996. Patent này bộc lộ rằng, chất thuộc da tổng hợp có thể được sản xuất bằng cách cho axit phenol sulphonic, ure, sulphon và formaldehyt phản ứng theo trình tự mong muốn.

Đã có một số nỗ lực trong lĩnh vực kỹ thuật này để làm giảm syntan trên cơ sở phenolic. Chẳng hạn như trong patent Mỹ số US5425784, co-polyme ghép chứa sacarit với các acrylic được tìm ra với lượng ít nhất là 20% khối lượng của monome acrylic, ví dụ điển hình là khoảng nhiều hơn 40% khối lượng.

Mặc dù không chứa phenolic, các copolyme này vẫn còn có một số hạn chế khác cụ thể là về sắc thái màu nhuộm bề mặt, độ dày, độ mềm và độ chặt hạt khi được sử dụng làm thuốc thuộc da hoặc thuộc da lại.

Các polyme ghép tương tự trên cơ sở của các protein làm nhân và monome acrylic dẫn đến các kết quả tương tự và được bộc lộ trong patent Mỹ số US5714560. Cụ thể ở đây là, sắc thái màu nhuộm bề mặt, độ dày, độ mềm và siết chặt hạt vẫn còn là các đặc tính cần được cải thiện thêm.

Rất tương tự, công bố đơn sáng chế quốc tế số WO94/01476 đề cập đến polyme ghép được tạo thành chủ yếu từ đường và monome acrylic, vẫn với lượng đường giới hạn ở 60% khối lượng của polyme ghép. Trong patent Mỹ số US2005/0155157, các polyme được ghép được tạo thành chủ yếu từ các protein và monome acrylic cũng

được giới hạn ở 40% khối lượng protein, do đó các copolyme này được sử dụng cho bước hoàn thiện sau bước thuộc lại da (xem [0069]) hơn là bước thuộc da hoặc thuộc lại da.

Trong patent Mỹ số US5760154, polyme ghép được tạo thành chủ yếu từ polysacarit được tạo ra với monome acrylic và monome của axit olefinic sulphonie với một số mục đích, đó là để thuộc lại da cho da thuộc. Tuy nhiên, như được nhấn mạnh trong ví dụ 29 của tài liệu này, các sản phẩm này thể hiện thậm chí kém hơn so với sản phẩm acrylic tiêu chuẩn có trên thị trường trong quá trình ứng dụng thuộc lại da. Ngoài ra, lượng polysacarit được giới hạn đến 60% dựa trên tổng của monome và nhân. Như được thể hiện trong ví dụ so sánh của sáng chế, các hàm lượng cao như vậy của các acrylic thể hiện một số hạn chế.

Trong patent Mỹ số US5783616, tương tự với patent Mỹ số US5425784 ở chỗ phân ghép các acrylic với đường, ví dụ 33 của tài liệu này, thể hiện rằng sản phẩm ví dụ về chúng sản xuất ra da thuộc kém đầy đặn và kém chặt hạt hơn so với các acrylic có trên thị trường khi được sử dụng trong thuộc lại da. Ngoài ra, lượng đường được giới hạn ở 60% dựa trên tổng của monome và nhân. Như được thể hiện trong ví dụ so sánh của sáng chế, các lượng cao như vậy đối với các acrylic thể hiện một số hạn chế.

Các polyme ghép được tạo thành chủ yếu từ tinh bột hoặc polysacarit khác được biết đến từ công bố đơn yêu cầu cấp patent Trung quốc số CN-A-1847276 có lượng monome acrylic tối thiểu ít nhất là 45% khối lượng, hoặc từ công bố đơn yêu cầu cấp patent Trung quốc số CN-A-101575652. Công bố đơn sau đòi hỏi nhiều hơn 20% khối lượng monome acrylic. Như được thể hiện trong ví dụ so sánh của sáng chế, các hàm lượng cao như vậy của các acrylic thể hiện một số hạn chế.

Trong công bố đơn sáng chế quốc tế số WO2008/075279, các sản phẩm thủy phân protein được liên kết với các đoạn acrylic nhờ các khoảng trống polyetylen glycol và được sử dụng làm thuốc thuộc da.

Đối với các mục đích phủ trong patent Mỹ số US-A2G09/221748, co-polyme ghép với monome acrylic đã bộc lộ là có nhân với lượng nhỏ hơn 10% khối lượng.

Co-polyme ghép khác nữa được biết đến từ patent Đức số GB2137654 làm thuốc thuộc da, trong đó nhân protein hoặc polysacarit được sử dụng với tỷ lệ so với monome nằm trong khoảng từ 1:30 đến 1:5. Như được thể hiện trong ví dụ so sánh của sáng chế, các hàm lượng cao như vậy đối với các acrylic thể hiện một số hạn chế.

Trong patent Trung quốc số CN101177717, hỗn hợp của tinh bột được thủy phân với polyvinyl alcohol và polyvinyl axetat, được tạo liên kết ngang, được bộc lộ làm thuốc thuộc da. Do polyvinyl axetat và rượu polyvinyl được thể hiện để làm da thuộc nhìn chung là cứng và mỏng như giấy, chúng được xem không phải là cơ sở thích hợp để bắt đầu nhằm giải quyết vấn đề của sáng chế.

Trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US-A-2008/0229511, copolyme ghép được tạo thành chủ yếu từ sản phẩm thủy phân protein (nhỏ hơn khoảng 5% trong toàn bộ hệ trong các ví dụ) và polysacarit và acrylat được bộc lộ làm thuốc thuộc da tổng hợp. Monome acrylic với hàm lượng cao hơn (lớn hơn 70% khối lượng trong các ví dụ) được sử dụng. Như được thể hiện trong ví dụ so sánh của sáng chế các hàm lượng cao như vậy đối với các acrylic thể hiện hạn chế như là sắc thái màu nhuộm bề mặt, tạo hạt làm chặt và "cho cảm giác dẻo" của da thuộc ở các mức cung ứng cao hơn.

Các chất được nêu trong lĩnh vực kỹ thuật hiện nay có một số nhược điểm. Cụ thể là, chúng làm sáng màu của da thuộc và da, do đó sản xuất ra ở mức độ rất lớn. Hơn nữa, chúng dẫn đến độ bền sáng và chịu nhiệt kém. Chúng còn có thể có tác động cho cảm giác giống cao su không mong muốn cho da thuộc cũng như các hạn chế được đề cập trên đây.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Một đối tượng của sáng chế là đề xuất công nghiệp da thuộc với thuốc thuộc da dùng để sản xuất da thuộc và da mà không còn có nhược điểm đã nêu.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, đối tượng này đạt được bằng polyme ghép chứa polysacarit và polypeptit hoặc các dẫn xuất tương ứng của nó, trong đó các dẫn xuất của polysacarit là các polysacarit được thoái biến nhờ oxy hóa, nhờ thủy phân hoặc nhờ enzym, polysacarit được thoái biến nhờ thủy phân được oxy hóa hoặc được

thoái biến nhờ enzym được oxy hóa, hoặc các sản phẩm như vậy được thoái biến được biến đổi về mặt hóa học hoặc các mono-, oligo- hoặc polysacarit được biến đổi về mặt hóa học và trong đó các dẫn xuất của polypeptit là các polypeptit được thoái biến nhờ thủy phân hoặc được thoái biến nhờ enzym và tùy ý được biến đổi về mặt hóa học có thể thu được bằng cách polyme hóa gốc tự do của

A) monome được chọn từ hoặc hỗn hợp monome gồm

(a) axit acrylic hoặc axit metacrylic hoặc hỗn hợp của chúng hoặc của muối kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ hoặc amoni của chúng với lượng nằm trong khoảng từ 20 đến 100% khối lượng,

(b) monome không bão hòa về mặt monoetylen khác mà có thể đồng polyme hóa với monome (a) với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 80% khối lượng và

(c) monome có ít nhất 2 liên kết đôi không bão hòa về mặt etylen, không liên hợp trong phân tử với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 5% khối lượng,

với sự có mặt của:

B1) polysacarit, polysacarit được thoái biến nhờ oxy hóa, nhờ thủy phân hoặc nhờ enzym, polysacarit được thoái biến nhờ thủy phân được oxy hóa hoặc được thoái biến nhờ enzym được oxy hóa, hoặc các sản phẩm được thoái biến được biến đổi về mặt hóa học mono-, oligo- hoặc polysacarit được biến đổi về mặt hóa học hoặc hỗn hợp của các hợp chất đã nêu và

B2) polypeptit, polypeptit được thoái biến nhờ thủy phân hoặc nhờ enzym và tùy ý được biến đổi về mặt hóa học hoặc hỗn hợp của các hợp chất đã nêu

với tỷ lệ khối lượng A:(B1 + B2) nằm trong khoảng từ 60:40 đến 1:99, và B1:B2 nằm trong khoảng từ 97:3 đến 3:97.

Tốt hơn là B1:B2 nằm trong khoảng từ 97:3 đến 70:30 hoặc nằm trong khoảng từ 30:70 đến 5:95.

Polyme ghép được ưu tiên theo sáng chế là hòa tan được trong nước hoặc phân tán được trong nước.

Theo một phương án được ưu tiên, tỷ lệ giữa B1 và B2 nằm trong khoảng từ 97:3 đến 70:30, tốt hơn là trong đó B1 được chọn từ sản phẩm thủy phân tinh bột với khoảng phân tử lượng 500-5000 và tốt hơn là B2 được chọn từ polypeptit với phân tử lượng trung bình lớn hơn 3000 và tốt hơn là lớn hơn 5000. Tỷ lệ giữa B1 và B2 cũng có thể được ưu tiên ở khoảng từ 30:70 đến 5:95, tốt hơn là trong đó B1 được chọn từ sản phẩm thủy phân tinh bột với khoảng phân tử lượng 3000-10000 trong khi B2 tốt hơn là được chọn từ polypeptit có phân tử lượng trung bình lớn hơn 3000. Trong cả hai trường hợp, có hai khoảng tỷ lệ A:(B1+B2) được ưu tiên là từ 60:40 đến 40:60 và từ 20:80 đến 3:97 có thể được sử dụng cho các ứng dụng khác nhau.

Mô tả chi tiết sáng chế

Polyme ghép hòa tan được trong nước được ưu tiên có thể thu được bằng cách đồng nhất hoặc đồng polyme hóa monome A với sự có mặt của cơ chất tự nhiên B1 và B2.

Monome A phù hợp nếu nhóm (a) là (met)axit acrylic và muối kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ hoặc amoni của chúng. Hỗn hợp của các chất này cũng có thể được sử dụng. Các muối này có thể thu được, ví dụ, từ axit (met)acrylic nếu axit trong dung dịch trong nước được trung hòa bằng dung dịch natri hydroxit, magie hydroxit, dung dịch amoni, các amin hoặc các alkaloamin. Monome A của nhóm (a) có thể được đồng polyme hóa ghép cùng với monome không bão hòa về mặt monoetylen (b) khác mà có thể đồng polyme hóa với monome (a). Lượng monome (a) trong hỗn hợp monome khi đó là nằm trong khoảng từ 20 đến 100, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40 đến 100, cụ thể là nằm trong khoảng từ 98 đến 100% khối lượng, trong khi monome (b) có thể có mặt, trong đó với lượng lên đến 80, tốt hơn là lên đến 60, cụ thể là lên đến 2% khối lượng.

Các ví dụ về monome A của nhóm (b) mà được sử dụng trong polyme hóa ghép bao gồm axit crotonic, axit maleic, anhydrit maleic, axit fumaric, axit xitraconic, xitraconic anhydrit, C₁-C₈-alkyl và hydroxyalkyl este của axit acrylic, axit metacrylic hoặc axit crotonic và mono- hoặc di-C₁-C₈-alkyl hoặc-hydroxyalkyl este của axit maleic, axit fumaric hoặc axit xitraconic, ví dụ, metyl acrylat, etyl acrylat, n-butyl acrylat, metyl metacrylat, monometyl maleat, dimetyl maleat, monoetyl maleat, dietyl

maleat, β -hydroxyethyl acrylat, β -và γ -hydroxypropyl acrylat, δ -hydroxybutyl acrylat, β -hydroxyethyl metacrylat và β -và γ -hydroxypropyl metacrylat.

Các amit và các alkylamit được thế N của các hợp chất đã nêu ở phần (a) cũng phù hợp để làm monome A của nhóm (b), ví dụ acrylamit, metacrylamit, N-alkyl (met)acryl các amit, trong đó nhóm alkyl có từ 1 đến 18 nguyên tử cacbon, như là N-metylacrylamit, N,N-dimetylacrylamit, N-tert-butylacrylamit, N-octadecylacryl amit, dimetylaminopropylmetacrylamit và axit acrylamidoglycolic. Monome (b) phù hợp khác là alkylaminoalkyl (met)acrylat, ví dụ, β -(dimetylamino) etyl metacrylat, β -(dimetylamino)etyl acrylat, β -(dietylamin)etyl acrylat, δ -(dietylamin)propyl acrylat và δ -(dietylamin)propyl metacrylat.

Monome phù hợp khác của nhóm (b) là monome chứa sulfo, ví dụ axit vinylsulfonic, axit allylsulfonic, axit metallylsulfonic, axit styren-sulfonic, 3-sulfopropyl acrylat, 3-sulfopropyl metacrylat và axit axylamidopropansulfonic, cũng như monome chứa các nhóm axit phosphonic, ví dụ axit vinylphosphonic, axit allylphosphonic và axit axylamidometylpropanphosphonic.

Nhóm (b) này của monome A còn bao gồm N-vinylpyrrolidon, N-vinylcaprolactam, N-vinylformamit, N-vinyl-N-metylformamit, 1-vinylimidazol, 1-vinyl-2-metylimidazol, vinyl axetat và vinyl propionat, acrylonitril và metacrylonitril, acrolein và metacrolein, crotonaldehyt và các axetal của chúng.

Monome A phù hợp khác của nhóm (b) là este của rượu có từ 1 đến 8 cacbon được alkoxyl hóa, mà được phản ứng với từ 2 đến 50mol của etylen oxit, propylen oxit, butylen oxit hoặc hỗn hợp của chúng, với axit carboxylic không bão hòa monoetylen của nhóm (a), ví dụ este của axit acrylic hoặc axit metacrylic với rượu C_{13/15} mà được phản ứng với các hàm lượng etylen oxit khác nhau, ví dụ 3, 5, 7, 10 hoặc 30mol etylen oxit.

Các hợp chất vinyl thơm, như styren và α -metyl-styren, cũng như C₁-C₁₂-olefin, ví dụ, etylen, propylen, 1-buten, 2-buten hoặc butadien, cũng phù hợp để làm monome A của nhóm (b).

Monome A phù hợp khác của nhóm (b) là các amit được thế một lần ở N và các amit được thế hai lần ở N,N của axit C₃-C₈-carboxylic không bão hòa monoetylen, amit nitơ này mang C₂-C₂₈-alkanol được polyoxyalkyl hóa làm các phần tử thế, cụ thể là C₂-C₁₈-alkanol, mà được phản ứng với từ 2 đến 100, cụ thể là từ 3 đến 20mol etylen oxit, propylen oxit và/hoặc butylen oxit. Các ví dụ về các hợp chất này là H₂C=CH-CO-NH-CH₂CH₂-O-(C₂H₄O)_n-H, H₂C=CH-CO-N[CH₂CH₂O-(C₂H₄O)_n-H]₂, H₂C=C(CH₃)-CO-NH-(CH₂)₄-O-(C₂H₄O)_n-H, H₂C=C(CH₃)-CO-NH-C₂H₄O-(C₃H₆)_n-H và H₂C=CH-CO-NH-(CH₂)₁₈-O-(C₂H₄O)_n-H (n= từ 3 đến 20).

Tốt hơn là, monome bazơ được sử dụng ở dạng muối với axit khoáng, ví dụ, axit clohydric, axit sulfuric hoặc axit nitric, hoặc ở dạng bậc 4. Các chất bậc 4 thích hợp là, ví dụ, dimetyl sulfat, dietyl sulfat, metyl clorua, etyl clorua và benzyl clorua. Axit carboxylic tốt hơn là được sử dụng ở dạng axit tự do như là làm muối kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ hoặc amoni hoặc hỗn hợp của chúng.

Các thành phần (b) của hỗn hợp monome A mà tốt hơn là được sử dụng để điều chế polyme ghép là axit crotonic, axit maleic, anhydrit maleic, axit fumaric, axit xitraconic, xitraconic anhydrit, C₁-C₈-alkyl, cụ thể là C₁-C₄-alkyl, hoặc hydroxyalkyl este của axit acrylic hoặc metacrylic axit hoặc axit crotonic, mono- hoặc di-C₁-C₈-alkyl, cụ thể là C₁-C₄-alkyl hoặc-hydroxyalkyl este của axit maleic, axit fumaric hoặc axit xitraconic, acrylamit, methacrylamit, methacrolein, axit acrylamidometylpropansulfonic, N-vinylimidazol hoặc hỗn hợp của chúng.

Polyme ghép có thể được biến đổi thêm bằng cách thực hiện polyme hóa ghép với sự có mặt của monome A của nhóm (c). Trong trường hợp này, hỗn hợp monome chứa lên đến 5% khối lượng monome có ít nhất hai liên kết đôi không liên hợp không bão hòa về mặt etylen trong phân tử. Các hợp chất này thường được sử dụng làm các chất liên kết ngang trong co-polyme hóa. Chúng có thể được bổ sung vào monome của nhóm (a) mà được sử dụng để copolyme hóa hoặc bổ sung vào hỗn hợp monome của (a) và (b). Khi được dùng, tốt hơn là lượng monome (c) được sử dụng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2% khối lượng. Việc sử dụng đồng thời monome A của nhóm (c) trong quá trình copolyme hóa dẫn đến tăng giá trị K của các copolyme.

Các hợp chất (c) phù hợp là, ví dụ, metylenbisacrylamit, este của axit acrylic và axit metacrylic với rượu polyhydric, ví dụ, glycol diacrylat, glyxeryl triacrylat, etylen glycol dimetacrylat, glyxeryl trimetacrylat và các polyol, như là pentaerythritol và glucoza, mà ít nhất được dieste hóa với axit acrylic hoặc axit metacrylic. Các chất liên kết ngang thích hợp khác là divinylbenzen, divinylidioxan, pentaerythritol triallyl ete và pentaerythritol sucroza. Các monome hòa tan được trong nước, cụ thể là etylen glycol diacrylat hoặc glycol diacrylat của polyetylen glycol có khối lượng phân tử lên đến 3.000, hoặc hỗn hợp của chúng, tốt hơn là được sử dụng từ nhóm các hợp chất này.

Theo một phương án được ưu tiên, để điều chế polyme ghép, axit acrylic hoặc kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ hoặc muối amoni của chúng được sử dụng riêng làm monome A, hoặc hỗn hợp của ít nhất 80, cụ thể là ít nhất 98% khối lượng axit acrylic hoặc muối kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ hoặc amoni của chúng và monome (b) được sử dụng làm hỗn hợp monome A. Polyme hóa của monome A tốt hơn là được tiến hành với sự có mặt của cơ chất tự nhiên dựa trên các hợp chất B1 và B2.

B1

Các dẫn xuất của polysacarit được xem là polysacarit được thoái biến bằng cách oxy hóa, thủy phân hoặc enzym, polysacarit được thoái biến nhờ thủy phân được oxy hóa hoặc được thoái biến nhờ enzym được oxy hóa hoặc các sản phẩm được thoái biến được biến đổi về mặt hóa học hoặc mono-, oligo- hoặc polysacarit được biến đổi về mặt hóa học.

Các dẫn xuất của polypeptit được xem là polypeptit được thoái biến nhờ thủy phân hoặc được thoái biến về mặt enzym và tùy ý polypeptit được biến đổi về mặt hóa học.

Từ quan điểm về kinh tế, tinh bột được xử lý nhiệt và/hoặc cơ học, tinh bột được thoái biến nhờ oxy hóa, nhờ thủy phân hoặc nhờ enzym và tinh bột được biến đổi về mặt hóa học tốt hơn là được sử dụng làm polysacarit của thành phần B1 trong polyme hóa ghép. Cụ thể là, tất cả tinh bột đều phù hợp. Tuy nhiên, tinh bột thu được từ ngô, lúa mì, gạo và bột sắn bột và cụ thể là tinh bột khoai tây được ưu tiên. Tinh bột là gần như là không hòa tan được trong nước và có thể được chuyển hóa thành dạng hòa tan được trong nước theo cách đã biết bằng cách xử lý nhiệt hoặc cơ

học hoặc bằng cách thoái biến enzym hoặc dùng xúc tác axit. Các thành phần B1 phù hợp khác là tinh bột được thoái biến bằng cách oxy hóa. Các ví dụ về các sản phẩm tinh bột thoái biến mà có thể thu được bằng cách thoái biến nhờ oxy hóa, thủy phân hoặc enzym của tinh bột là các hợp chất sau: dextrin, như là dextrin trắng và vàng, maltodextrin, xi rô glucoza, xi rô maltoza, các sản phẩm thủy phân với hàm lượng cao của D-glucoza, các sản phẩm đường hóa tinh bột và maltoza và D-glucoza và sản phẩm fructoza đồng phân hóa của nó.

Các thành phần B1 phù hợp khác là tinh bột được oxy hóa, ví dụ tinh bột dialdehyt, và các sản phẩm tinh bột thoái biến được oxy hóa, như là axit gluconic, axit glucaric và axit glucuronic. Các hợp chất này là thu được, ví dụ, bằng cách oxy hóa tinh bột bằng periodat, axit cromic, hydro peroxit, nitơ dioxit, nitơ tetroxit, axit nitric hoặc hypoclorit.

Các thành phần B1 phù hợp khác nữa là các polysacarit được biến đổi về mặt hóa học, cụ thể là tinh bột được biến đổi về mặt hóa học, ví dụ tinh bột và các sản phẩm tinh bột thoái biến mà được chuyển hóa thành este với axit và thành ete với rượu. Có thể este hóa các cơ chất này cả với axit vô cơ và hữu cơ hoặc các anhydrit hoặc clorua của chúng. Trong este hóa trực tiếp, nước được giải phóng dẫn đến tách liên kết glycosit được xúc tác bằng axit. Được quan tâm đặc biệt là tinh bột được phosphat hóa và axetyl hóa và các sản phẩm tinh bột thoái biến. Phương pháp phổ biến nhất để ete hóa tinh bột là xử lý tinh bột hoặc các sản phẩm tinh bột thoái biến với các hợp chất halogen hữu cơ, epoxit hoặc sulfat trong dung dịch kiềm trong nước. Ete tinh bột là, ví dụ, alkyl ete, hydroxyalkyl ete, carboxyalkyl ete và alyl ete của tinh bột. Tinh bột được biến đổi về mặt hóa học của thành phần B1 được hiểu là bao gồm tinh bột được biến đổi cation, ví dụ tinh bột được phản ứng với 2,3-epoxypropyltrimethylamoni clorua, như được mô tả trong patent Mỹ số 3,649,616.

Polysacarit được biến đổi về mặt hóa học bao gồm, ví dụ, carboxymetylxenluloza, hydroxyetylxenluloza, hydroxypropylxenluloza, carboxymethylhydroxyetylxenluloza, sulfoetyl-xenluloza, carboxymetylsulfoetylxenluloza, hydroxypropylsulfoetylxenluloza, hydroxyetyl-sulfoetylxenluloza, metylsulfoetylxenluloza và etylsulfoetylxenluloza.

Các thành phần B1 phù hợp khác là tinh bột thoái biến được biến đổi về mặt hóa học, ví dụ các sản phẩm được hydro hóa của các sản phẩm thủy phân tinh bột, như là sorbitol và manitol, maltitol và xi rô glucoza được hydro hóa hoặc tinh bột được oxy hóa được thoái biến nhờ thủy phân hoặc được thoái biến về mặt enzym.

Các sản phẩm của chuyển glycosyl hóa hoặc transglucosyl hóa được xúc tác bằng axit hoặc bằng cách enzym, ví dụ metylglucosit, cũng phù hợp.

Các thành phần B1 được ưu tiên đặc biệt là tinh bột được thoái biến nhờ thủy phân với hàm lượng cao của monosacarit và monosacarit tinh khiết.

Trong phương án được ưu tiên, polysacarit B1 có khối lượng phân tử trung bình nằm trong khoảng từ 500 đến 10.000 Dalton, cụ thể là nằm trong khoảng từ 3000 đến 10.000 Dalton, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3000 đến 8000 Dalton.

Polysacarit B1 rất được ưu tiên là polysacarit được thoái biến nhờ oxy hóa, nhờ thủy phân hoặc nhờ enzym, có khối lượng phân tử trung bình nằm trong khoảng từ 500 đến 10.000 Dalton, cụ thể là nằm trong khoảng từ 3000 đến 10.000 Dalton, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3000 đến 8000 Dalton, cụ thể là tinh bột được thoái biến nhờ thủy phân.

Polysacarit B được ưu tiên đặc biệt là tinh bột được thoái biến nhờ thủy phân từ các cây lương thực như là khoai tây hoặc ngô cụ thể là với phân bố khối lượng phân tử rộng. Có thể đạt được loại này bằng cách kết hợp các tinh bột được thoái biến nhờ thủy phân khác nhau.

B2

Được ưu tiên đối với mục đích này là tất cả các protein mà tỷ phần ít nhất là 20% khối lượng hòa tan trong môi trường polyme hóa trong các điều kiện polyme hóa. Các ví dụ về các protein phù hợp được đưa ra trong ấn phẩm: Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, 4th Edition, Weinheim, 1980, tập 19, các trang từ 491 đến 557.

Polypeptit là vật liệu thô có thể phục hồi. Chúng xuất phát, ví dụ, từ da, mô nâng đỡ và kết nối, xương và sụn, ví dụ collagen, elastin, gelatin, osein (chất keo xương) và keo da. Polypeptit từ sữa là các polypeptit sữa, casein và lactalbumin. Len,

lông cứng, lông và tóc cho keratin. Cũng phù hợp là polypeptit từ cá và trứng và từ máu như chất thải lò mổ, ví dụ máu polypeptit, albumin, globulin, globin, fibrinogen và haemoglobin. Polypeptit phù hợp khác có nguồn gốc từ thực vật, như là ngô, lúa mì, đại mạch và yến mạch, ví dụ glutelin, prolamin, zein và bluten. Ngoài ra, polypeptit có thể thu được từ hạt, ví dụ từ hạt cây đậu tương, hạt bông, cây lạc, hạt hướng dương, cây cải dầu, dừa, hạt lanh, cây vừng, cây rum nhuộm, cây đậu, đậu cô ve lùn và cây đậu lăng. Ngoài ra, polypeptit các thành phần cấu thành của cỏ ba lá, cỏ linh lăng, cỏ, khoai tây, cây sắn và cây củ cải có thể được sử dụng. Các nguồn polypeptit khác là vi khuẩn, nấm, tảo và nấm men, ví dụ *Pseudomonas*, *Lactobacillus*, *Penicillium*, tảo xanh da trời, tảo xanh lá cây, *Chlorella*, *Spirulina* và nấm men thuần.

Polypeptit được ưu tiên làm thành phần B2 để tạo ra các copolyme ghép là collagen từ da và da sống (tự nhiên hoặc được biến đổi bằng cách xử lý thuộc da), casein, gelatin, keo xương, polypeptit từ cây đậu tương, ngũ cốc, cụ thể là lúa mì và ngô, và cây đậu. Polypeptit có thể thu được từ vật liệu thô tự nhiên bằng cách, ví dụ, hòa tan, nghiền, sàng và phân loại. Nhằm chuyển hóa chúng thành dạng hòa tan được ưu tiên, trong nhiều trường hợp, cần thiết tiến hành làm tiêu bằng cách vật lý, xử lý hóa học hoặc enzym, ví dụ thủy phân với axit hoặc kiềm, lên men bằng nấm men, vi khuẩn hoặc các enzym, các phương pháp chiết nhằm loại đi các thành phần cấu thành thứ yếu, kết cụm từ việc chiết bằng cách gia nhiệt, bổ sung chất điện phân, điều chỉnh độ pH hoặc bổ sung chất làm kết tủa. Các sản phẩm tinh khiết có thể được tạo ra bằng cách, ví dụ, hòa tan và kết tủa theo phần hoặc bằng cách thẩm tách.

Các polypeptit B2) được ưu tiên có khối lượng phân tử trung bình lớn hơn 1500 Dalton, cụ thể là lớn hơn 3000 Dalton và được chọn tốt hơn là từ nhóm bao gồm polypeptit động vật, polypeptit thực vật và các sản phẩm thủy phân của chúng

B2) đặc biệt được ưu tiên bao gồm chất thải da thuộc tái sử dụng bằng cách thủy phân, protein chiết từ hạt chứa dầu được loại béo như là đậu tương, protein sữa và protein thực vật từ lúa mì hoặc gạo.

Quy trình

Quy trình sản xuất polyme ghép theo sáng chế trong đó B1 và B2 được sử dụng làm lõi là quy trình copolyme hóa được gây ra bởi gốc tự do trong đó các hợp phần monome ở A) được bổ sung vào B1) và B2) trong dung môi trơ ở nhiệt độ từ 40 đến 150°C với sự có mặt của chất khơi mào tạo gốc tự do, đặc trưng ở chỗ ít hơn 10% chất khơi mào tạo gốc tự do được bổ sung cùng với hợp phần B1) và B2) trước khi bổ sung các monome ở A) và phần còn lại được bổ sung cùng với monome ở A).

Tốt hơn là chất khơi mào này được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng cùng với monome ở A).

Để tạo ra polyme ghép, monome A có lợi là được đưa đi polyme hóa gốc tự do với sự có mặt của các hợp chất thuộc hợp phần sacarit B1 và hợp phần protein B2. Trong một số trường hợp, có thể có lợi đối với tác động của các polyme ghép tạo thành để sử dụng hai hoặc nhiều hợp chất đã nêu ở B1 và hai hoặc nhiều hợp chất đã nêu ở B2. Đối với B1, ví dụ về hỗn hợp có thể được kể đến của tinh bột được thoái biến ở điều kiện xúc tác bằng axit hoặc bằng cách enzym và axit gluconic, hỗn hợp của monosacarit và oligosacarit, hỗn hợp của tinh bột được thoái biến về mặt enzym và monosacarit hoặc hỗn hợp của glucoza và sucroza hoặc mannoza. Đối với B2, hỗn hợp của sản phẩm thủy phân chất thải da thuộc và protein thực vật từ lúa mì hoặc gạo, hỗn hợp của keo xương và protein sữa hoặc hỗn hợp của protein đậu tương và sản phẩm thủy phân lông vũ có thể được kể đến.

Polyme hóa có thể được tiến hành với sự có mặt hoặc không có mặt của các dung môi trơ hoặc các chất pha loãng trơ. Vì polyme hóa với sự không có mặt của các dung môi trơ hoặc các chất pha loãng trơ dẫn đến trong một số trường hợp polyme ghép không đồng nhất, polyme hóa ghép trong dung môi trơ hoặc chất pha loãng được ưu tiên. Ví dụ, các chất pha loãng trơ này, trong đó các hợp chất đã nêu thuộc B1 và B2 có thể được tạo huyền phù và hòa tan monome A phù hợp với. Trong các trường hợp này, polyme ghép có mặt ở dạng được tạo huyền phù thay đổi polyme hóa và có thể dễ dàng được phân tách ở dạng rắn bằng cách lọc.

Chất pha loãng trơ phù hợp là, ví dụ, toluen, o-, m- và p-xylen và hỗn hợp chất đồng phân của chúng, etylbenzen, phân xuất hydrocacbon béo hoặc phân cắt xăng mà

chứa monome không polyme hóa được. Clohydrocacbon, như là clorofom, cacbon tetracloetua, hexacloetan, dicloetan và tetracloetan, cũng phù hợp.

Trong quy trình được mô tả trên đây, trong đó thành phần B1 và B2 được tạo huyền phù trong chất pha loãng trơ, các hợp chất khan của thành phần B1 và B2 tốt hơn là được dùng, và các anhydrit của axit dicarboxylic tốt hơn là được sử dụng từ nhóm (b) của monome A. Phương pháp được ưu tiên để tạo ra polyme ghép là polyme hóa dung dịch, polysacarit thành phần B1 và B2, monome A và thu được copolyme ghép có mặt ít nhất ở dạng phân tán và trong nhiều trường hợp ở dạng được hòa tan. Ví dụ, các dung môi trơ như là nước, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, sec-butanol, tetrahydrofuran, dioxan và các hỗn hợp của chúng, là phù hợp với polyme hóa dung dịch.

Polyme hóa có thể được tiến hành liên tục hoặc theo mẻ. Như đã nêu trên đây, các thành phần A và B1 và B2 còn có thể được polyme hóa với sự vắng mặt của các chất pha loãng trơ hoặc các dung môi. Nếu cần thiết, ở đây có thể xử lý với sự vắng mặt của chất khơi mào polyme hóa. Tuy nhiên, tốt hơn là còn sử dụng ở đây các chất xúc tác mà tạo gốc tự do ở các điều kiện polyme hóa, ví dụ peroxit vô cơ và hữu cơ, persulfat, các hợp chất azo và các chất xúc tác oxy hóa khử.

Tốt hơn là, polyme ghép được mô tả hòa tan được trong nước thường được tạo ra với sự có mặt của các chất khơi mào gốc tự do. Các chất khơi mào gốc tự do được ưu tiên là tất cả các hợp chất mà có chu kỳ nửa phân rã nhỏ hơn 3 giờ ở nhiệt độ polyme hóa cụ thể được chọn. Nếu polyme hóa trước hết được bắt đầu ở nhiệt độ thấp hơn và hoàn thiện ở nhiệt độ cao hơn, có lợi là tiến hành phản ứng với ít nhất hai chất khơi mào mà chúng phân hủy ở các nhiệt độ khác nhau, tức là đầu tiên sử dụng chất khơi mào mà phân hủy ở nhiệt độ thấp hơn để bắt đầu polyme hóa và sau đó hoàn thiện polyme hóa chính có sử dụng chất khơi mào mà phân hủy ở nhiệt độ cao hơn. Chất khơi mào hòa tan được trong nước và không hòa tan được trong nước hoặc hỗn hợp của chất khơi mào hòa tan được trong nước và không hòa tan được trong nước có thể được sử dụng. Chất khơi mào không hòa tan được trong nước sau đó được hòa tan trong pha hữu cơ.

Đối với nhiệt độ từ 40 đến 60°C các chất khơi mào dưới đây có thể được sử dụng một cách có lợi: axerylxclohexansulfonylperoxit, diaxetylperoxydicacbonat, dixyclohexylperoxydicacbonat, di-2-ethylhexylperoxydicacbonat, tert-butylperneodecanoat, 2,2'-phenylpropionamidin)-dihydro-clorua, 2,2'-azobis(2-metylpropionamidin)dihydro-clorua.

Đối với nhiệt độ lớn hơn nằm trong khoảng từ 60 đến 80°C các chất khơi mào dưới đây có thể được sử dụng một cách có lợi: tert-butyl perpivalat, dioctanoyl peroxit, dilauroyl peroxit, 2,2'-azobis(2,4-, 5-dimetylvaleronitril);

Đối với nhiệt độ lớn hơn nằm trong khoảng từ 80 đến 100°C các chất khơi mào dưới đây có thể được sử dụng một cách có lợi: dibenzoyl peroxit, tert-butyl per-2-ethylhexanoat, tert-butyl permaleat, 2,2'-azobisisobutyronitril, dimetyl 2,2'-azobisisobutytrat, natri persulfat, kali persulfat, amoni persulfat;

Đối với nhiệt độ lớn hơn nằm trong khoảng từ 100 đến 120°C các chất khơi mào dưới đây có thể được sử dụng một cách có lợi: bis(tert-butylperoxy) xyclohexan, tert-butyl peroxyisopropyl cacbonat, tert-butyl peraxetat, hydro peroxit;

Đối với nhiệt độ lớn hơn nằm trong khoảng từ 120 đến 140°C các chất khơi mào dưới đây có thể được sử dụng một cách có lợi: 2,2-bis(tert-butylperoxy)butan, dicumyl peroxit, di-tert-amyl peroxit, di-tert 5-butylperoxit;

Đối với nhiệt độ lớn hơn 140°C các chất khơi mào dưới đây có thể được sử dụng một cách có lợi: p-mentan hydroperoxit, pinan hydroperoxit, cumen hydroperoxit và tert-butyl hydroperoxit.

Ngoài các chất khơi mào đã nêu, muối hoặc phức hợp của kim loại nặng, ví dụ muối đồng, coban, mangan, sắt, vanadi, xeri, niken và crom, hoặc các hợp chất hữu cơ, như là benzoin, dimetylanilin hoặc axit ascorbic, cũng được sử dụng riêng làm chất ghép hoặc làm chất hỗ trợ cho các chất khơi mào gốc tự do. Khi được sử dụng với các chất khơi mào gốc tự do nửa chu kỳ tồn tại của các chất khơi mào gốc tự do đã nêu có thể giảm. Ví dụ, tert-butyl hydroperoxit có thể được hoạt hóa với việc bổ sung 5 ppm đồng (II) axetylaxetonat sao cho polyme hóa có thể được tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn 100°C: thành phần khử của các chất xúc tác oxy hóa khử còn có thể được tạo thành

bằng, ví dụ, các hợp chất như là natri sulfit, natri bisulfit, natri formaldehyt sulfoxylat và hydrazin.

Từ 0,01 đến 20, tốt hơn là từ 0,05 đến 15% khối lượng, dựa trên monome A được sử dụng trong polyme hóa, chất khơi mào polyme hóa hoặc hỗn hợp của nhiều chất khơi mào polyme hóa, các chất khơi mào gốc tự do hoặc kim loại nặng dựa trên các chất ghép, được sử dụng. Các hợp chất khử được bổ sung làm các thành phần oxy hóa khử với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 30% khối lượng. Kim loại nặng được sử dụng trong lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 100 ppm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 ppm. Cũng có lợi khi sử dụng dạng kết hợp của peroxit, chất khử và kim loại nặng làm chất xúc tác oxy hóa khử.

Polyme hóa của monome A còn có thể được tiến hành bằng tác động của tia tử ngoại, với sự có mặt hoặc không có mặt của chất khơi mào tia cực tím. Đối với polyme hóa dưới tác động của tia cực tím, thông thường chất khơi mào quang hóa hoặc chất làm nhạy được sử dụng. Đó là, ví dụ, các hợp chất như là benzoin và benzoin ete, α -methylbenzoin và α -phenylbenzoin. Chất làm nhạy ba bậc, như là benzyl diketal, còn có thể được sử dụng. Các nguồn tia cực tím ngoài đèn tia cực tím năng lượng cao, như là đèn hồ quang cacbon, đèn hơi thủy ngân hoặc đèn xenon là, ví dụ, các nguồn ánh sáng tia cực tím thấp, như là ống huỳnh quang có thành phần xanh cao.

Chất điều chỉnh polyme hóa có thể được sử dụng trong quy trình ghép polyme để điều chỉnh độ dài mạch bên như yêu cầu. Hợp chất bất kỳ mà chứa hydro hoạt hóa có thể được sử dụng làm chất chuyển mạch. Ví dụ về các chất điều chỉnh phù hợp là các hợp chất mercapto, như là các rượu mercapto, axit mercapto hoặc este mercapto. Các chất điều chỉnh phù hợp khác bao gồm các rượu alyl, aldehyt, axit formic, các amin hoặc muối của chúng. Nếu cần, có thể được sử dụng từ 0,05 đến 10% theo khối lượng, dựa trên định lượng monome A có thể được sử dụng.

Các điều kiện polyme hóa ghép khác sẽ tuân thủ quy trình thông thường đối với quy trình này. Hệ thống polyme hóa nên được đặt trong khí quyển chứa khí trơ với sự không có mặt của oxy trong khí quyển. Hợp chất phospho hòa tan được trong nước với trạng thái oxy hóa 1-4 có thể được sử dụng để làm giảm màu của polyme ghép tạo

thành trong khi nhiệt độ và sự đồng nhất sản phẩm có thể được kiểm soát bằng cách trộn thích đáng và giới hạn tốc độ bổ sung của hỗn hợp A của các monome.

Như đã nêu, cũng có thể đưa polysacarit B1) ở dạng huyền phù chứa nước vào polyme hóa ghép. Tuy nhiên, tốt hơn là, polyme ghép được tạo ra từ polysacarit bằng cách đầu tiên chuyển hóa polysacarit không hòa tan được trong nước trong huyền phù chứa nước bằng cách bổ sung các enzym và/hoặc axit thành dạng hòa tan trong nước và đưa dung dịch trong nước của polysacarit được thoái biến thu được vào polyme hóa ghép. Ở đây, polysacarit không hòa tan được trong nước, ví dụ tinh bột khoai tây, đầu tiên được tạo huyền phù trong nước và được thoái biến. Sự thoái biến này có thể được tiến hành dưới tác động của các enzym, ví dụ, α - hoặc β -amylaza, hoặc của các enzym loại nhánh, như là pululanaza, hoặc bằng tác động của các axit vô cơ hoặc hữu cơ theo cách đã biết. Các ví dụ về axit vô cơ phù hợp là axit phosphoric, axit sulfuric, axit clohydric và axit nitric. Các ví dụ về axit hữu cơ phù hợp là axit carboxylic bão hòa hoặc không bão hòa, ví dụ, axit formic, axit axetic, axit propionic, axit acrylic, axit metacrylic, axit maleic, axit itaconic, axit p-toluensulfonic và axit benzensulfonic.

Sự thoái biến tinh bột bằng enzym của được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30 đến 120°C, trong khi sự thoái biến tinh bột bằng thủy phân được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 150°C. Từ khoảng 5 phút đến 10 giờ là cần thiết đối với thủy phân sự thoái biến, mức độ thoái biến thủy phân của tinh bột tùy thuộc vào nhiệt độ được chọn, độ pH và thời gian.

Trong polyme hóa ghép, nhiệt độ thường là nằm trong khoảng từ 40 đến 180°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 150°C. Ngay khi mà nhiệt độ trong polyme hóa cao hơn nhiệt độ sôi của chất pha loãng trơ hoặc dung môi hoặc của monome A, polyme hóa được tiến hành dưới điều kiện có áp suất. Nồng độ của các thành phần A và B1 và B2 trong polyme hóa với sự có mặt của các dung môi trơ hoặc các chất pha loãng trơ nằm trong khoảng từ 10 đến 80, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 70% theo khối lượng.

Polyme ghép có thể được tạo ra trong các thiết bị polyme hóa thông thường. Ví dụ, thùng được khuấy mà được trang bị neo khuấy, cơ cấu khuấy có cánh khuấy hoặc bộ cánh khuấy hoặc các thiết bị khuấy nhiều giai đoạn xung lực ngược dòng được sử

dụng cho mục đích này. Đặc biệt là, trong polyme hóa ghép với sự vắng mặt của các chất pha loãng, có thể có lợi là tiến hành polyme hóa trong máy nhào trộn. Còn có thể cần thực hiện polyme hóa trong máy nhào trộn nếu quy trình được tiến hành ở nồng độ cao hoặc nếu cơ chất tự nhiên có khối lượng phân tử cao và bắt đầu trương nở đáng kể.

Dung dịch hoặc huyền phù polyme ghép trong nước thu được theo quy trình của sáng chế có thể được áp dụng trực tiếp làm thuốc thuộc da để sản xuất da thuộc và da. Tuy nhiên, chúng còn có thể chứa các chất bổ trợ khác và còn có thể có hoặc không có các chất bổ trợ khác để được làm khô, ví dụ bằng cách phun làm khô.

Các chất bổ trợ khác có thể được bổ sung vào trong dạng lỏng trước khi làm khô hoặc trộn vào sau khi việc làm khô. Tất cả các hợp chất này được sử dụng theo thông lệ trong quy trình thuộc da có thể được bổ sung, thường là bao gồm các dạng sau: các chất độn vô cơ như là đất sét Trung quốc, cao lanh của các loại khác tương tự nhôm-silicat; các hợp chất hữu cơ như là (poly)sacarit và polypeptit được nêu trên đây, lignin và các dẫn xuất của nó, chất thuộc da thực vật, nhựa amino và chất thuộc da tổng hợp; muối có chức năng thuộc da như là nhôm oxit hoặc crom oxit; silicon oxit và các dẫn xuất như là silica và nước thủy tinh; vật liệu béo, tự nhiên hoặc tổng hợp, được hòa tan có sử dụng các nhóm chức năng phù hợp bất kỳ.

Polyme ghép mà có thể được tạo ra bằng các quy trình được nêu trên đây là các sản phẩm từ không màu đến màu hơi nâu. Trong trường hợp polyme hóa trong môi trường nước, chúng ở dạng phân tán hoặc dung dịch polyme. Tùy thuộc vào chế phẩm cụ thể hoặc nồng độ của polyme ghép, các sản phẩm là dung dịch trong nước hoặc phân tán có độ nhớt thấp đến bột nhão. Do hàm lượng của cơ chất tự nhiên, polyme ghép được mô tả trên đây dễ dàng bị phân hủy hơn so với các polyme được sử dụng đến ngày nay và dựa trên monome không bão hòa về mặt etylen nhưng có thể ít nhất được loại trừ nước thải của các nhà máy xử lý nước thải với bùn nước cống.

Do đó dung dịch polyme ghép trong nước có thể thu được là rất phù hợp làm thuốc thuộc da để sản xuất da thuộc và da.

Do đó, polyme ghép được sử dụng theo sáng chế có thể được dùng để tự thuộc da và thuộc da sơ bộ cho tấm da sống và da trong trong dung dịch nước. Polyme ghép mà được tạo thành từ axit acrylic hoặc muối của chúng riêng hoặc ở dạng hỗn hợp

monome A của axit acrylic hoặc muối (a) của chúng và monome (b) với ít nhất 80%, cụ thể là ít nhất 98% theo khối lượng của (a) được sử dụng đặc biệt có lợi đối với các ứng dụng này.

Đối tượng khác của sáng chế đề cập đến quy trình tự thuộc da, thuộc da sơ bộ hoặc hỗ trợ thuộc da cho tấm da sống hoặc tấm da hoặc để thuộc lại da thuộc hoặc da, quy trình này bao gồm việc xử lý tấm da sống hoặc tấm da này với thuốc thuộc da gồm polyme ghép theo sáng chế.

Trong quy trình tự thuộc da và thuộc da sơ bộ cho tấm da sống và da, có lợi là tấm da sống được tẩy gỉ bằng axit, ví dụ da bò sống có độ dày tách riêng nằm trong khoảng từ 1,5 đến 4 nm, hoặc da, ví dụ da cừu, được xử lý, ở giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 2 đến 7, cụ thể là nằm trong khoảng từ 2,5 đến 4,5, và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15 đến 40°C, cụ thể là nằm trong khoảng từ 20 đến 35°C, nằm trong khoảng từ 3 đến 20 giờ, với dung dịch nước của polyme ghép được sử dụng theo sáng chế. Việc xử lý được tiến hành, ví dụ, bằng cách đập liên hồi. Lượng polyme ghép cần thiết được sử dụng theo sáng chế thường là nằm trong khoảng từ 2 đến 30%, cụ thể là nằm trong khoảng từ 5 đến 25% khối lượng, dựa trên khối lượng tấm da sống. Tỷ lệ chất lỏng, tức là tỷ lệ phần trăm khối lượng của chất lỏng xử lý so với đồ vật, thường là nằm trong khoảng từ 30 đến 200% trong trường hợp tấm da sống và từ 100 đến 2000% trong trường hợp da thường, dựa trên khối lượng tấm da sống trong từng trường hợp.

Sau khi xử lý xong, da thuộc hoặc da thường được đưa về giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 2 đến 8, cụ thể là nằm trong khoảng từ 3 đến 5, ví dụ magie oxit, natri cacbonat, natri bicacbonat hoặc axit hữu cơ, như là axit formic, hoặc muối của chúng, được sử dụng đối với mục đích này, và nếu cần thiết được xử lý với thuốc thuộc da khác nữa và, nếu mong muốn, được nhuộm hoặc dùng tác nhân thẩm chất lỏng béo ở cuối của quy trình thuộc da hoặc sau đó.

Hơn nữa, polyme ghép được sử dụng theo sáng chế có thể được dùng để thuộc da đồng thời cho tấm da sống và da, cùng với thuốc thuộc da dùng cho quá trình thuộc da chính, mà có thể là, ví dụ, thuộc da crom hoặc thuộc da nhôm hoặc thuộc da hữu cơ ví dụ có sử dụng aldehyt, muối phosphoni hoặc tùy ý isoxyanat ở nhiệt độ cao. Trong trường hợp này, các điều kiện quy trình khi xét về độ pH, nhiệt độ và thời gian xử lý

được điều chỉnh đến các yêu cầu của các thành phần chính của quy trình thuộc da, và tương tự áp dụng cho các thiết bị xử lý và tỷ lệ phần lỏng ngưng và sau khi xử lý. Lượng polyme ghép cần thiết được sử dụng theo sáng chế thường là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20%, cụ thể là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 15% theo khối lượng, dựa trên khối lượng tấm da sống.

Hơn nữa, polyme ghép được sử dụng theo sáng chế có thể được dùng để thuộc lại da đã được thuộc và da, ví dụ crom da thuộc hoặc ướt trắng, trong dung dịch nước. Trong quy trình thường được mô phỏng ở đây, tấm da sống và da được tẩy gỉ bằng axit, ví dụ da bò sống có độ dày tách riêng nằm trong khoảng từ 1,25 đến 4mm, được thuộc da bằng, ví dụ, thuốc thuộc da chứa crom thông thường, như là muối crom (III), ví dụ crom (III) sulfat, theo cách thông thường, và da được thuộc sơ bộ tạo thành (da của bò da ướt xanh trong trường hợp thuộc da crom) được trung hòa và được xử lý ở giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 2 đến 7, cụ thể là nằm trong khoảng từ 2,5 đến 6, và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15 đến 60°C, cụ thể là nằm trong khoảng từ 25 đến 45°C, trong khoảng từ 1 đến 12 giờ, với dung dịch nước của polyme ghép được sử dụng theo sáng chế.

Việc xử lý này được tiến hành, ví dụ, bằng cách đập liên hồi. Lượng polyme ghép cần thiết được sử dụng theo sáng chế thường là nằm trong khoảng từ 2 đến 30%, cụ thể là nằm trong khoảng từ 5 đến 25% theo khối lượng, dựa trên khối lượng của da thuộc được cạo lông. Tỷ lệ chất lỏng thường là nằm trong khoảng từ 30 đến 200% trong trường hợp tấm da sống và từ 100 đến 200% trong trường hợp da thường, dựa trên khối lượng của da thuộc được cạo lông trong từng trường hợp.

Sau khi và, nếu cần thiết, cả trước khi việc xử lý, da thuộc hoặc da thường được đưa về giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 3 đến 5, ví dụ magie oxit hoặc axit hữu cơ, như là axit formic, hoặc muối của chúng được sử dụng đối với mục đích này, và, nếu mong muốn, được nhuộm và thấm chất lỏng béo ở cuối quá trình xử lý hoặc sau đó.

Da thuộc hoặc da được thuộc lại theo cách này có thể được xử lý, trước khi thuộc lại da với polyme ghép được sử dụng theo sáng chế, ngoài ra với các loại thuốc thuộc da khác, như là thuốc thuộc da polyme khác hoặc syntan. Hơn nữa, polyme ghép

này có thể được sử dụng đồng thời với thuốc thuộc da bổ sung này, ví dụ trong quy trình thuộc da chính.

Thuốc thuộc da phù hợp được sử dụng bổ sung hoặc đồng thời là tất cả các chất thông thường có tác dụng thuộc da trên tấm da sống và da thường. Xử lý toàn diện của thuốc thuộc da này được tìm ra, ví dụ, trong tài liệu Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie, 3rd Edition, tập 11, các trang từ 585 đến 612 (1960). Các loại riêng của thuốc thuộc da mà có thể được nêu là thuốc thuộc da khoáng, ví dụ muối crom, nhôm, titan và ziricon, hoặc thuộc da hữu cơ ví dụ có sử dụng aldehyt, muối phosphoni hoặc tùy ý isoxyanat ở nhiệt độ cao, thuốc thuộc da tổng hợp, như là thuốc thuộc da polyme được nêu trên đây và syntan, và thuốc thuộc da thực vật.

Da thuộc và da mà cụ thể là được thuộc da sơ bộ với thuốc thuộc da crom và thuốc thuộc da hữu cơ và được sản xuất ra có sử dụng polyme ghép được sử dụng theo sáng chế có độ bền sáng và chịu nhiệt cực cao và đáng đẹp và mềm và được tạo hạt làm chặt tốt.

Ngoài ra, polyme ghép được sử dụng theo sáng chế chỉ sản xuất ra loại có màu nhẹ, nếu có. Da thuộc và da mà được sản xuất ra với polyme ghép được sử dụng theo sáng chế bằng cách tự thuộc da hoặc, ví dụ, bằng cách thuộc lại da của crom da thuộc là do đó bền và được nhuộm màu đồng nhất.

Ưu điểm cụ thể của polyme ghép được sử dụng theo sáng chế đó là, ngược lại với syntan thông thường, chúng có thể không chứa phenol không được sulfonat hóa làm monome còn lại, mà là nguy hại cho sức khỏe, và, ngược lại với thuốc thuộc da polyme thông thường, dễ dàng bị phân hủy hơn do không phải là dạng kết hợp của cơ chất tự nhiên, tức là các thành phần B1 và B2, nhưng ít nhất có thể tốt hơn là được loại từ nước thải của các nhà máy xử lý nước thải cùng với bùn thải.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Đối với tất cả các tổng hợp hóa học, sử dụng bình phản ứng bằng thủy tinh với khả năng gia nhiệt/làm mát. Bình phản ứng được trang bị cơ cấu khuấy, thiết bị ngưng hồi lưu, nhiệt kế, đường dẫn nitơ vào và đường nạp vào. Tất cả các vật liệu thô được cân đến độ chính xác $\pm 1\%$. Việc bổ sung liên tục các chất phản ứng được tiến hành

bằng cách sử dụng bơm. Tất cả các thử nghiệm làm da thuộc được tiến hành có sử dụng trống quay theo cách thông thường.

Ví dụ 1

Đưa 400gam 30% theo khối lượng (trong nước) sản phẩm thủy phân tinh bột với khối lượng phân tử trung bình 2400g/mol vào bình phản ứng 1 lít. Sau khi thổi nitơ trong 30 phút, đưa 3g amoni xeri nitrat vào (được hòa tan trong 30ml axit nitric 1N). Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến 30°C kèm khuấy trong 1 giờ. 16g axit acrylic và 30g nước cất được đo lường vào trong bình phản ứng qua 6 giờ (đồng nhất) ở 30°C kèm khuấy. Sau đó, hòa tan 0,1g natri persulphat trong 2ml nước cất được bổ sung vào trong bình phản ứng và hỗn hợp trong bình phản ứng được gia nhiệt đến từ 90 đến 92°C kèm khuấy, và sau đó để cho hỗn hợp trong bình phản ứng phản ứng trong 2 giờ. Khi kết thúc phản ứng, làm mát hỗn hợp trong bình phản ứng đến 40°C và 15g dung dịch natri hydroxit 50% được bổ sung kèm khuấy nhẹ đảm bảo nhiệt độ trong bình phản ứng thấp hơn 45°C. Thu được thành phẩm bằng cách để bình phản ứng nguội đến nhiệt độ trong phòng kèm khuấy.

Ví dụ 2

Đưa 400g sản phẩm thủy phân tinh bột 40% khối lượng (trong nước) với khối lượng phân tử trung bình 3000g/mol vào bình phản ứng 1 lít. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến từ 88 đến 92°C kèm khuấy với thổi nitơ. Bổ sung 1,5g amoni persulphat được hòa tan trong 10ml nước cất và 5 phút sau đó 15,5g axit acrylic và được đo lường vào trong bình phản ứng qua 4 giờ (đồng nhất). Sau khi để hóa rắn trong 1 giờ, 0,02g amoni persulphat được hòa tan trong 2ml nước cất được bổ sung vào trong bình phản ứng và giữ hỗn hợp trong bình phản ứng ở từ 88 đến 92°C kèm khuấy, và sau đó để cho hỗn hợp trong bình phản ứng phản ứng trong một giờ nữa. Ở cuối của phản ứng, làm mát hỗn hợp trong bình phản ứng đến 40°C và bổ sung dung dịch natri hydroxit 30% kèm khuấy nhẹ đảm bảo nhiệt độ trong bình phản ứng thấp hơn 60°C cho đến khi giá trị độ pH đạt đến giá trị từ 5 đến 6. Thu được thành phẩm bằng cách để bình phản ứng nguội đến nhiệt độ trong phòng kèm theo khuấy và thuốc diệt sinh vật được bổ sung và được trộn kỹ.

Ví dụ 3

Đưa 400g sản phẩm thủy phân protein từ nguồn động vật 38% khối lượng (trong nước) với khối lượng phân tử trung bình 7400g/mol vào bình phản ứng 1 lít. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ từ 88 đến 92°C kèm theo khuấy với thổi nitơ. 1,35g amoni persulphat được hòa tan trong 10ml nước cất được bổ sung và 5 phút sau đó 14,8g axit acrylic và được đo lường vào trong bình phản ứng qua 4 giờ (đồng nhất). Sau khi để hóa rắn trong 1 giờ, 0,02g amoni persulphat được hòa tan trong 2ml nước cất được bổ sung vào trong bình phản ứng và giữ hỗn hợp trong bình phản ứng ở từ 88 đến 92°C kèm khuấy, và sau đó để cho hỗn hợp trong bình phản ứng phản ứng trong một giờ nữa. Ở cuối của phản ứng, làm mát hỗn hợp trong bình phản ứng đến 40°C và bổ sung dung dịch natri hydroxit 30% kèm khuấy nhẹ đảm bảo nhiệt độ trong bình phản ứng thấp hơn 60°C cho đến khi giá trị độ pH đạt đến giá trị từ 5 đến 6. Thu được thành phẩm bằng cách để cho bình phản ứng được làm mát đến nhiệt độ trong phòng kèm khuấy và thuốc diệt sinh vật được bổ sung và được trộn kỹ.

Ví dụ 4

Đưa 300g sản phẩm thủy phân protein 40% khối lượng (trong nước) với khối lượng phân tử trung bình 3100gam/mol và 150g sản phẩm thủy phân tinh bột 40% khối lượng (trong nước) với khối lượng phân tử trung bình 3300g/mol vào bình phản ứng 1 lít. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ từ 88 đến 92°C kèm khuấy với thổi nitơ. Bổ sung 1,5g amoni persulphat được hòa tan trong 10ml nước cất và 5 phút sau đó 17g axit acrylic và được đo lường vào trong bình phản ứng qua 2 giờ (đồng nhất). Sau khi để hóa rắn trong 1 giờ, 0,05g amoni persulphat được hòa tan trong 2ml của nước cất được bổ sung vào trong bình phản ứng và giữ hỗn hợp trong bình phản ứng ở từ 88 đến 92°C kèm khuấy, và sau đó để cho hỗn hợp trong bình phản ứng phản ứng trong một giờ nữa. Ở cuối của phản ứng, làm mát hỗn hợp trong bình phản ứng đến 40°C và bổ sung dung dịch natri hydroxit 30% kèm khuấy nhẹ đảm bảo nhiệt độ trong bình phản ứng thấp hơn 60°C cho đến khi giá trị độ pH đạt đến giá trị từ 5 đến 6. Thu được thành phẩm bằng cách để cho bình phản ứng được làm mát đến nhiệt độ trong phòng kèm khuấy và thuốc diệt sinh vật được bổ sung và được trộn kỹ.

Sản phẩm hợp chất dạng bột: 170g cao lanh và 180g natri lignosulphonat và 300ml nước được trộn kỹ với sản phẩm trên đây. Sản phẩm dạng bột thu được bằng cách phun khô hỗn hợp.

Ví dụ 5

Đưa 15gam protein từ nguồn thực vật và 400g sản phẩm thủy phân tinh bột 35% khối lượng (trong nước) với khối lượng phân tử trung bình 3000g/mol vào bình phản ứng 1 lít. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến từ 88 đến 92°C kèm khuấy với thổi nitơ. Bổ sung 1,5gam amoni persulphat được hòa tan trong 10ml nước cất và 5 phút sau đó 14,8gam axit acrylic và được đo lường vào trong bình phản ứng qua 4 giờ (đồng nhất). Sau khi để hóa rắn trong 1 giờ, 0,02gam amoni persulphat được hòa tan trong 2ml nước cất được bổ sung vào trong bình phản ứng và giữ hỗn hợp trong bình phản ứng ở từ 88 đến 92°C kèm theo khuấy, và sau đó để cho hỗn hợp trong bình phản ứng phản ứng trong một giờ nữa. Ở cuối của phản ứng, làm mát hỗn hợp trong bình phản ứng đến 40°C và bổ sung dung dịch natri hydroxit 30% kèm khuấy nhẹ đảm bảo nhiệt độ trong bình phản ứng thấp hơn 60°C cho đến khi giá trị độ pH đạt đến giá trị từ 5 đến 6. Thu được thành phẩm bằng cách để cho bình phản ứng được làm mát đến nhiệt độ trong phòng kèm khuấy và thuốc diệt sinh vật được bổ sung và được trộn kỹ.

Ví dụ 6

Đưa 300g dung dịch nước 20% (theo khối lượng) chứa sản phẩm thủy phân tinh bột với khối lượng phân tử trung bình từ 1200 đến 1400g/mol và 6gam protein tự nhiên từ nguồn thực vật vào bình phản ứng 1 lít. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến từ 88 đến 92°C kèm khuấy với thổi nitơ. Hòa tan 60g axit acrylic và 2,25g natri persulphat trong 20ml nước cất được đo lường vào trong bình phản ứng qua 3 giờ (đồng nhất). Sau khi để hóa rắn trong 1 giờ, 0,05g natri persulphat được hòa tan trong 2ml nước cất được bổ sung vào trong bình phản ứng và giữ hỗn hợp trong bình phản ứng ở từ 88 đến 92°C kèm khuấy, và sau đó để cho hỗn hợp trong bình phản ứng phản ứng trong một giờ nữa. Ở cuối của phản ứng, làm mát hỗn hợp trong bình phản ứng đến 40°C và bổ sung dung dịch natri hydroxit 30% kèm khuấy nhẹ đảm bảo nhiệt độ trong bình phản ứng thấp hơn 60°C cho đến khi giá trị độ pH đạt từ 6 đến 7. Thu được thành

phẩm bằng cách để cho bình phản ứng được làm mát đến nhiệt độ trong phòng kèm theo khuấy và thuốc diệt sinh vật được bổ sung và được trộn kỹ.

Ví dụ 7

Đưa 300gam của 25% (thể tích/thể tích trong nước) sản phẩm thủy phân protein với khối lượng phân tử trung bình 4200gam/mol và 15gam tinh bột tự nhiên từ nguồn thực vật vào bình phản ứng 1 lít. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến từ 88 đến 92°C kèm khuấy với thổi nitơ. Hòa tan 72gam axit acrylic và 2,5gam natri persulphat trong 40ml nước cất được đo lường vào trong bình phản ứng qua 3 giờ (đồng nhất). Sau khi để hóa rắn trong 1 giờ, 0,05gam natri persulphat được hòa tan trong 2ml nước cất được bổ sung vào trong bình phản ứng và giữ hỗn hợp trong bình phản ứng ở từ 88 đến 92°C kèm khuấy, và sau đó để cho hỗn hợp trong bình phản ứng phản ứng trong một giờ nữa. Ở cuối của phản ứng, làm mát hỗn hợp trong bình phản ứng đến 40°C và bổ sung dung dịch natri hydroxit 30% kèm khuấy nhẹ đảm bảo nhiệt độ trong bình phản ứng thấp hơn 60°C cho đến khi giá trị độ pH đạt từ 6 đến 7. Thu được thành phẩm bằng cách để cho bình phản ứng được làm mát đến nhiệt độ trong phòng kèm theo khuấy và thuốc diệt sinh vật phù hợp được bổ sung và được trộn kỹ.

Các ví dụ so sánh

Mẫu so sánh 1 được tạo ra theo ví dụ 5 của patent Mỹ số US5714560 (nhân protein và khoảng 60% axit acrylic).

Mẫu so sánh 2 được tạo ra theo ví dụ 1 của patent Mỹ số US5425784 (nhân đường và khoảng 40% axit acrylic và 14% anhydrit maleic).

Mẫu so sánh 3 được tạo ra bởi hỗn hợp vật lý của mẫu so sánh 1 và mẫu so sánh 2.

Mẫu so sánh 4 là sản phẩm ngưng tụ có trên thị trường của phenol được sulfonat hóa và formaldehyt.

Ví dụ ứng dụng 1

Da của bò da ướt xanh, được cạo lông đến 1,6mm, được cắt tỉa sao cho chỉ còn lại phần thử nghiệm chính thức. Chia mảnh thành 4 phần ở giữa và dọc theo đường

lưng để đưa ra được so sánh. Sau khi dội rửa theo cách thông thường, trung hòa da của bò da ướt xanh đến giá trị độ pH từ 5,5 đến 5,7 trong 100% chất lỏng với hỗn hợp của natri format và natri cacbonat. Sau khi làm ráo nước và dội rửa bằng nước ở 45°C, 100% nước ở 45°C được bổ sung, 1% thuốc nhuộm màu nâu được bổ sung. Sau khi chạy trong 25 phút, 3% các sản phẩm của thuốc thuộc da tương ứng (theo sáng chế so với so sánh, xem bảng) (nền rắn) được bổ sung sau khi trộn với 15% nước. Thời gian thuộc lại da là 50 phút. Sau đó, tạo phần lỏng béo cho da thuộc với 5% phần lỏng béo có trên thị trường trong 60 phút và axit hóa đến giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 3,6 đến 3,8 được thực hiện theo cách thông thường có sử dụng các sản phẩm có trên thị trường. Việc làm khô và vận hành cơ khí sau đó cũng được tiến hành theo cách thông thường.

Đánh giá da thuộc một cách chủ quan và các kết quả thể hiện rằng mẫu theo sáng chế là khác và tốt hơn so với các mẫu so sánh.

Các kết quả đánh giá

(theo thang điểm tùy ý từ 1 đến 5, 1=kém, 2=được, 3=tốt, 4=rất tốt, và 5=tốt đặc biệt)

Các đặc tính được thử nghiệm	Ví dụ 6 của sáng chế này	Mẫu so sánh 1	Mẫu so sánh 2	Mẫu so sánh 3
Sắc thái màu nhuộm bề mặt	4	3	2,5	2
Độ dày	4	2	3,5	2
Độ mềm	3	2	2	2
Siết chặt hạt	4	4	2	2
Đánh giá thẩm mỹ	Đầy và cho cảm giác dễ chịu	Hạt thô và cho cảm giác kém	Đầy hợp lý và cho cảm giác chấp nhận được	Cho cảm giác kém

Kết luận: Sáng chế thể hiện sự cải thiện không ngờ khi xét đến tổ hợp gồm polysacarit và polypeptit so với thuốc thuộc da thuộc tình trạng kỹ thuật đã biết với polyme ghép được tạo thành chủ yếu từ sacarit hoặc polypeptit tinh khiết tương ứng và thậm chí kết quả tốt hơn so với hỗn hợp vật lý của cả hai. Các ví dụ 4, 5 và 7 cũng thể hiện các kết quả tốt.

Ví dụ ứng dụng 2

Da của bò da ước xanh, được cạo lông đến 1,6mm, được cắt tỉa sao cho chỉ còn lại phần thử nghiệm chính thức. Chia mảnh thành 4 phần ở giữa và dọc theo đường lưng để đưa ra được so sánh. Sau khi dội rửa theo cách thông thường, trung hòa da của bò da ước xanh đến giá trị độ pH từ 5,5 đến 5,7 trong 100% chất lỏng với hỗn hợp của natri format và natri cacbonat. Sau khi làm ráo nước và dội rửa bằng nước ở 45°C, 100% nước ở 45°C được bổ sung, 1% thuốc nhuộm màu nâu được bổ sung. Sau khi chạy trong 25 phút, 8% các sản phẩm (nền rắn trên tám da ước xanh) (mẫu theo sáng chế so với mẫu so sánh, xem bảng) được bổ sung sau khi trộn với 15% nước. Thời gian thuộc lại da là 50 phút. Da thuộc sau đó được thấm chất lỏng béo với 5% chất lỏng béo có trên thị trường trong 60 phút và axit hóa đến giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 3,6 đến 3,8 được thực hiện theo cách thông thường có sử dụng các sản phẩm có trên thị trường. Việc làm khô và vận hành cơ học sau đó cũng được tiến hành theo cách thông thường.

Đánh giá da thuộc một cách chủ quan và các kết quả thể hiện rằng chất theo sáng chế thể hiện giống như syntan truyền thống trong khi so sánh mẫu 1 và 2 vẫn thể hiện giống như nhựa acrylic.

Các kết quả đánh giá

(theo thang điểm tùy ý từ 1 đến 5, 1=kém, 2=được, 3=tốt, 4=rất tốt, và 5=tốt đặc biệt)

Các đặc tính được thử nghiệm	Ví dụ 5 của sáng chế này	Mẫu so sánh 2	Mẫu so sánh 3	Mẫu so sánh 4
Sắc thái màu nhuộm bề mặt	4	2	3	3
Độ dày	3,5	2,5	4	4
Độ mềm	3,5	2,5	3,5	3
Siết chặt hạt	3	2	3	2,5
Đánh giá thẩm mỹ	Da thuộc đầy, mềm với cảm giác dễ chịu	Cho cảm giác như loại cao su "tổng hợp"	Da thuộc đầy, mềm với cảm giác dễ chịu	Da thuộc đầy và mềm

Kết luận: Sáng chế thể hiện rằng khi phần acrylic (A thành phần) trong polyme ghép là thấp, polyme ghép thể hiện tương tự với syntan trên cơ sở phenolic thông

thường. Ở đây protein-polysacarit kết hợp cũng tiếp cận đến thể hiện các ưu điểm. Ngoài ra, sự cải thiện có thể được thể hiện qua so sánh các ví dụ với lượng acrylic cao hơn (xem ví dụ 5 so với ví dụ so sánh 2; ví dụ 2 so với ví dụ so sánh 2).

Ví dụ ứng dụng 3

Da của bò da ướt xanh, được cạo lông đến 1,6mm, được cắt tỉa sao cho chỉ còn lại phần thử nghiệm chính thức. Chia mảnh thành 4 phần ở giữa và dọc theo đường lưng để đưa ra được so sánh. Sau khi dội rửa theo cách thông thường, trung hòa da của bò da ướt xanh đến giá trị độ pH từ 5,5 đến 5,7 trong 100% phần lỏng ngưng với hỗn hợp của natri format và natri cacbonat. Sau khi làm ráo nước và dội rửa bằng nước ở 45°C, 100% nước ở 45°C được bổ sung, 1% thuốc nhuộm màu nâu được bổ sung. Sau khi chạy trong 25 phút, 8% sản phẩm (thành phần rắn) (theo sáng chế so với so sánh, xem bảng) được bổ sung sau khi trộn với 15% nước. Thời gian thuộc lại da là 50 phút. Sau đó, da thuộc được thấm chất lỏng béo với 5% chất lỏng béo có trên thị trường trong 60 phút và axit hóa đến giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 3,6 đến 3,8 được thực hiện theo cách thông thường có sử dụng các sản phẩm có trên thị trường. Việc làm khô và vận hành cơ học sau đó cũng được tiến hành theo cách thông thường.

Đánh giá da thuộc một cách chủ quan và các kết quả thể hiện rằng chất theo sáng chế thể hiện giống như syntan truyền thống trong khi mẫu so sánh 1 và 2 vẫn thể hiện giống như nhựa acrylic.

Các kết quả đánh giá

(trong thang điểm tùy ý từ 1 đến 5, 1=kém, 2=được, 3=tốt, 4=rất tốt, và 5=tốt đặc biệt)

Các đặc tính được thử nghiệm	Ví dụ 4 của sáng chế này	Mẫu so sánh 1	Ví dụ 3 của sáng chế này	Mẫu so sánh 4
Sắc thái màu nhuộm bề mặt	3,5	3	4	3
Độ dày	3,5	2,5	4	4
Độ mềm	3,5	2,5	3,5	3
Siết chặt hạt	3	2	3	2,5
Đánh giá thẩm mỹ	Da thuộc dày, mềm với cảm giác dễ chịu	Cho cảm giác như loại cao su "tổng hợp"	Da thuộc dày, mềm với cảm giác dễ chịu	Da thuộc dày và mềm

Kết luận: Sáng chế thể hiện rằng khi phần acrylic (A thành phần) trong polyme ghép là thấp, polyme ghép thể hiện tương tự với syntan thông thường. Ở đây protein-polysacarit kết hợp cũng tiếp cận đến sho các ưu điểm. Ngoài ra, sự cải thiện có thể được thể hiện qua so sánh các ví dụ với lượng acrylic cao hơn (xem ví dụ 4 so sánh ví dụ 1; ví dụ 3 so sánh ví dụ 1).

Ví dụ ứng dụng 4

Da của bò da ướt xanh, được cạo lông đến 1,6mm, được chia thành hai phần đối nhau dọc theo đường lưng để đưa ra được so sánh. Xử lý hai miếng trong các trống giống nhau để làm giảm các dạng biến đổi có thể và sử dụng quy trình dưới đây. Sau khi dội rửa theo cách thông thường, trung hòa da của bò da ướt xanh đến giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 0 đến 5,2 trong 100% chất lỏng với hỗn hợp của natri format và natri cacbonat. Sau khi làm ráo nước và dội rửa bằng nước ở 45°C, 100% nước ở 45°C được bổ sung, đối với mẫu 6% sản phẩm từ ví dụ 6 được sử dụng để thuộc lại da trong khi việc thuộc lại miếng tham chiếu được tiến hành bằng cách sử dụng 6% axit polyacrylic đa giác khối lượng phân tử trung bình, muối natri (hàm lượng chất rắn 30%) (sản phẩm có trên thị trường).

Thời gian thuộc lại da là 90 phút. Sau khi làm ráo nước và dội rửa với nước ở 50°C, nhuộm bằng 3% thuốc nhuộm da thuộc có trên thị trường, thấm chất lỏng béo với 6% chất lỏng béo có trên thị trường và thực hiện axit hóa đến giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 3,6 đến 3,8 theo cách thông thường có sử dụng các sản phẩm có trên thị trường. Hoạt động cơ khí và việc làm khô cũng được tiến hành theo cách thông thường.

Các kết quả thể hiện rằng, so với mẫu tham chiếu, da thuộc được tạo bằng cách sử dụng mẫu theo sáng chế căng, dày dặn và dịu êm.

Các ví dụ từ 1 đến 5 và 7 cũng thể hiện các kết quả tốt.

Ví dụ ứng dụng 5

Tắm da sống được ngâm vôi được loại vôi và được ngâm mềm bằng cách sử dụng quy trình truyền thống (ngâm vôi amoni và được trộn chất ngâm mềm) và rửa, cho nước chảy qua nhiều có sử dụng trống quay thuộc da tiêu chuẩn. 40% nước (dựa

trên khối lượng của tấm da sống được ngâm vôi, tất cả các tỷ lệ phần trăm khối lượng trong ví dụ này là giống như dựa trên tấm da sống được ngâm vôi khối lượng) được bổ sung tiếp theo là 8% muối ăn (natri clorua). Sau khi quay trong 5 phút để hòa tan muối, 0,5% axit formic (được pha loãng với nước 1:5) và 0,9% axit sulphuric (được pha loãng trong nước 1:10) được bổ sung. Chạy trong 120 phút và giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 2,9 đến 3,1. Bổ sung 4% sản phẩm được tạo trong ví dụ 3 và trống được quay trong 90 phút nữa. Sau đó 6,0% thuốc thuộc da crom (thường là 25% crom oxit và độ bazơ 33%) được bổ sung và trống được quay trong 120 phút. Bổ sung 0,45% magie oxit dạng bột mịn và trống được quay trong 9 giờ nữa. Giá trị độ pH cuối là khoảng 3,9 và nhiệt độ cuối là khoảng 42°C. Sau khi cho nước làm chảy đi phần nổi da thuộc được thuộc được dội rửa nhanh với 200% nước lạnh.

Để tham chiếu, chạy cùng quy trình không có mẫu từ ví dụ 3.

Các kết quả thể hiện rằng, việc bổ sung sản phẩm từ ví dụ 3 làm tăng crom oxit mà da thuộc hấp thụ và cho cảm giác tốt hơn và thu được da của bò da ướt xanh đồng nhất hơn. Các ví dụ 1, 2 và 4 đến 7 cũng thể hiện các kết quả tốt.

Ví dụ ứng dụng 6

Da của bò da ướt xanh, được cạo lông đến 1,6mm, được chia thành hai phần đối nhau dọc theo đường lưng để đưa ra được so sánh. Xử lý hai miếng trong các trống giống nhau để làm giảm các dạng biến đổi có thể và sử dụng quy trình dưới đây. Sau khi dội rửa theo cách thông thường, trung hòa da của bò da ướt xanh đến giá trị độ pH từ 5,0 đến 5,2 trong 100% chất lỏng với hỗn hợp gồm natri format và natri cacbonat. Sau khi làm ráo nước và dội rửa bằng nước ở 45°C, 100% nước ở 45°C được bổ sung, đối với mẫu 4% sản phẩm từ ví dụ 4 và 4% sản phẩm từ mẫu 5 được sử dụng để thuộc lại da trong khi việc thuộc lại miếng tham chiếu được tiến hành bằng cách sử dụng 6% chất ngưng PSA-ure-phenol-formaldehyt được sấy phun (sản phẩm có bán trên thị trường). Thời gian thuộc lại da là 90 phút. Sau khi làm ráo nước và dội rửa với nước ở 50°C, nhuộm bằng cách 3% có trên thị trường thuốc nhuộm da thuộc, thấm chất lỏng béo với 6% chất lỏng chất béo có trên thị trường và axit hóa đến giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 3,6 đến 3,8 được thực hiện theo cách thông thường có sử dụng các sản

phẩm có trên thị trường. Hoạt động cơ học và việc làm khô cũng được tiến hành theo cách thông thường.

Đánh giá da thuộc tạo thành thể hiện rằng da thuộc được thuộc lại có sử dụng thuốc thuộc da tổng hợp thân thiện với môi trường theo sáng chế từ các ví dụ 4 và 5 tương ứng có sắc thái màu nhuộm bề mặt tốt hơn, mức độ cao hơn và cảm giác là tương thích với các đặc tính đó của da thuộc được thuộc lại có sử dụng thuốc thuộc da tổng hợp truyền thống. Ví dụ này còn nhấn mạnh ưu điểm khác của sáng chế này - các sản phẩm của sáng chế này có thể chứa ít muối hơn (tức là gần như là muối tự do đối với phần thấp các sản phẩm A) do đó hiệu quả hơn so với syntan thông thường trên nền rắn. Ở đây 8% tổng của 45% hàm lượng rắn chất lỏng sẽ đưa ra tổng lượng phần rắn khoảng 4% và có hiệu quả như ở 6% syntan rắn thông thường.

Ví dụ ứng dụng 7

Da của bò da ướt xanh, được cạo lông đến 1,6mm, được sử dụng. Sau khi dội rửa theo cách thông thường, trung hòa da của bò da ướt xanh đến giá trị độ pH từ 5,0 đến 5,2 trong 100% phần lỏng ngưng với 4,5% ví dụ 3, 2% chất trung hòa có trên thị trường và hỗn hợp natri axetat và natri bicacbonat. Sau khi làm ráo nước và dội rửa bằng nước ở 35°C, 60% nước ở 35°C được bổ sung, 3% thuốc thuộc lại da polyme có trên thị trường, 4% ví dụ 6 và 2% chất lỏng béo thâm nhập có trên thị trường (tất cả được pha loãng trong nước ấm 1:3) được bổ sung. Sau khi chạy trong 20 phút 3% thuốc nhuộm da thuộc và 3% nhựa amtronic có trên thị trường như được bổ sung. Sau khi chạy trong 20 phút, 12% ví dụ 2 được bổ sung. Sau khi chạy trong 20 phút nữa, 1% da thuộc top thuốc nhuộm và 2% chất lỏng béo được bổ sung. Sau khi chạy trong 60 phút, axit hóa cho hệ đến độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 4,2 bằng cách sử dụng axit formic. Sau khi làm ráo nước và dội rửa với nước ở 55°C, tạo phần lỏng ngưng béo với 10% chất lỏng béo có trên thị trường và axit hóa đến giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 3,6 đến 3,8 được thực hiện theo cách thông thường có sử dụng các sản phẩm có trên thị trường. Hoạt động cơ khí và việc làm khô cũng được tiến hành theo cách thông thường.

Đánh giá da thuộc tạo thành thể hiện rằng da thuộc được thuộc lại có sử dụng thuốc thuộc da tổng hợp thân thiện với môi trường theo sáng chế kết hợp với các sản

phẩm thâm nhập hoàn toàn thuốc nhuộm hiện có trên thị trường và độ sâu và mức độ sắc thái màu nhuộm bề mặt. Hạt làm chặt, mềm và cảm giác hấp dẫn làm cho nó phù hợp với các yêu cầu cụ thể của thị trường với các khía cạnh mong muốn.

Ví dụ so sánh 5

Ví dụ 2 của đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số US2008/0229511 (natri alginat có khối lượng phân tử trung bình khoảng 100.000 và nhân sản phẩm thủy phân protein và khoảng 88,9% axit acrylic) được lặp lại và được thử nghiệm trong ví dụ ứng dụng 8.

Ví dụ ứng dụng 8

Da của bò da ướt xanh, được cạo lông đến 1,5mm, được cắt tỉa sao cho chỉ còn lại phần thử nghiệm chính thức. Chia mảnh thành 4 phần ở giữa và dọc theo đường lưng để đưa ra được so sánh. Sau khi dội rửa theo cách thông thường, trung hòa da của bò da ướt xanh đến giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 5,0 đến 5,4 trong 100% phần lông ngưng với hỗn hợp của natri format và natri cacbonat. Sau khi làm ráo nước và dội rửa bằng nước ở 45°C, 100% nước ở 45°C được bổ sung, 3% các sản phẩm của ví dụ so sánh 5 (phần rắn cơ bản trên khối lượng da của bò da ướt xanh) được bổ sung sau khi trộn với 15% nước. Sau khi chạy trong 60 phút, 2% thuốc nhuộm da thuộc màu đen được bổ sung. Thời gian nhuộm là 60 phút. Sau đó, thấm chất lỏng béo cho da thuộc với 5% chất lỏng béo có trên thị trường trong 60 phút và axit hóa đến giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 3,4 đến 3,8 được thực hiện theo cách thông thường có sử dụng các sản phẩm có trên thị trường. Việc làm khô và vận hành cơ khí sau đó cũng được tiến hành theo cách thông thường.

Đánh giá da thuộc một cách chủ quan và các kết quả thể hiện rằng các chất theo sáng chế sản xuất ra da thuộc thỏa mãn trong khi mẫu so sánh 5 hình thành lớp bề mặt giống lớp phủ ngoài và chặn cản việc thâm nhập/cố định của thuốc nhuộm và chất lỏng béo dẫn đến da thuộc rất kém.

Các kết quả đánh giá

(trong thang điểm tùy ý từ 1 đến 5, 1=kém, 2=được, 3=tốt, 4=rất tốt, và 5=tốt đặc biệt)

Các đặc tính	Ví dụ 4 của sáng chế này	Mẫu so sánh bổ sung 5	Ví dụ 6 của sáng chế này
Sắc thái màu nhuộm bề mặt	5	1	4
Độ đầy	4	4	4
Độ mềm	4	1	3
Siết chặt hạt	3	2	4
Đánh giá thẩm mỹ	Da thuộc mềm với cảm giác dễ chịu	Da thuộc cứng và chết với sắc thái bề mặt rất sáng	Da thuộc đầy, mềm với cảm giác tốt

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Polyme ghép chứa polysacarit và polypeptit hoặc các dẫn xuất tương ứng của nó, trong đó các dẫn xuất của polysacarit là các polysacarit được thoái biến nhờ oxy hóa, nhờ thủy phân hoặc nhờ enzym, polysacarit được thoái biến nhờ thủy phân được oxy hóa hoặc được thoái biến nhờ enzym được oxy hóa, hoặc các sản phẩm như vậy được thoái biến được biến đổi về mặt hóa học hoặc các mono-, oligo- hoặc polysacarit được biến đổi về mặt hóa học và trong đó các dẫn xuất của polypeptit là các polypeptit được thoái biến nhờ thủy phân hoặc được thoái biến nhờ enzym và tùy ý được biến đổi về mặt hóa học, có thể thu được bằng cách polyme hóa gốc tự do của

A) monome được chọn từ hoặc hỗn hợp monome gồm

(a) axit acrylic hoặc axit metacrylic hoặc hỗn hợp của chúng hoặc của muối kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ hoặc amoni của chúng với lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 100% theo khối lượng,

(b) monome không bão hòa về mặt monoetylen khác mà có thể đồng polyme hóa được với monome (a) với lượng nằm trong khoảng từ 0% đến 80% theo khối lượng và

(c) monome có ít nhất 2 liên kết đôi không liên hợp không bão hòa về mặt etylen trong phân tử với lượng nằm trong khoảng từ 0% đến 5% theo khối lượng,

với sự có mặt của:

B1) polysacarit, polysacarit được thoái biến nhờ oxy hóa, nhờ thủy phân hoặc nhờ enzym, polysacarit được thoái biến nhờ thủy phân được oxy hóa hoặc được thoái biến nhờ enzym được oxy hóa, hoặc các sản phẩm được thoái biến được biến đổi về mặt hóa học, mono-, oligo- hoặc polysacarit được biến đổi về mặt hóa học hoặc hỗn hợp gồm các hợp chất đã nêu và

B2) polypeptit, polypeptit được thoái biến nhờ thủy phân hoặc enzym và tùy ý được biến đổi về mặt hóa học hoặc hỗn hợp của các hợp chất đã nêu

ở tỷ lệ khối lượng A:(B1 + B2) nằm trong khoảng từ 60:40 đến 1:99 và B1:B2 nằm trong khoảng từ 97:3 đến 3:97.

2. Polyme ghép theo điểm 1, trong đó polysacarit B1) có phân tử lượng trung bình nằm trong khoảng từ 500 Dalton đến 10.000 Dalton, cụ thể là nằm trong khoảng từ 3.000 Dalton đến 10.000 Dalton.
3. Polyme ghép theo điểm 1, trong đó polypeptit B2) có phân tử lượng trung bình lớn hơn 1.500 Dalton, cụ thể là lớn hơn 3.000 Dalton.
4. Polyme ghép theo điểm 1, trong đó polysacarit B1) là polysacarit được thoái biến nhờ oxy hóa, nhờ thủy phân hoặc nhờ enzym, có phân tử lượng trung bình nằm trong khoảng từ 500 Dalton đến 10.000 Dalton, cụ thể là nằm trong khoảng từ 3.000 Dalton đến 10.000 Dalton, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3.000 Dalton đến 8000 Dalton, cụ thể là tinh bột được thoái biến nhờ thủy phân.
5. Quy trình sản xuất polyme ghép theo điểm 1 bằng cách đồng polyme hóa được gây ra bởi gốc tự do, trong đó các thành phần của monome ở A) được bổ sung vào B1) và B2) trong dung môi trơ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 150°C với sự có mặt của chất khơi mào tạo gốc tự do, đặc trưng ở chỗ, ít hơn 10% chất khơi mào tạo gốc tự do được bổ sung với thành phần B1) và B2) trước khi bổ sung các monome ở A) và phần còn lại được bổ sung cùng với các monome ở A).
6. Quy trình tự thuộc da, thuộc da sơ bộ hoặc hỗ trợ thuộc da cho tắm da sống hoặc tắm da hoặc để thuộc lại da thuộc hoặc da, quy trình này bao gồm việc xử lý tắm da sống hoặc tắm da này với thuốc thuộc da chứa polyme ghép theo điểm 1.
7. Da thuộc được tự thuộc da, được thuộc da sơ bộ, được hỗ trợ thuộc da hoặc được thuộc lại bằng polyme ghép theo điểm 1.