



(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)



1-0033270

C09D 175/04; C08G 18/28; C08G 18/61; (13) B

C08G 18/67; C08G 18/71; D06M

(51)⁸ 15/564; C08G 18/78; C08G 18/80; C08G
18/81; C09D 133/00; C08F 220/00;
C08G 18/76

(21) 1-2017-03112

(22) 09/02/2016

(86) PCT/US2016/017076 09/02/2016

(87) WO 2016/130503 18/08/2016

(30) 62/116,025 13/02/2015 US

(45) 25/09/2022 414

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

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

(54) CHẾ PHẨM KHÔNG CHỨA FLO DỪNG ĐỀ XỬ LÝ SỢI BAO GỒM CÁC OLIGOME CHỨA MONOME CHỨA BẢO HÒA KIỂU ETYLEN THU ĐƯỢC TỪ ISOXYANAT VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NỀN SỢI

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm xử lý không chứa flo bao gồm một hoặc nhiều hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm: (i) ít nhất một oligome phản ứng với isoxyanat (nghĩa là, được chức hóa) bao gồm từ 2 đến 20 đơn vị lặp lại; (ii) ít nhất một polyisoxyanat; (iii) tùy ý ít nhất một hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung; và (iv) tùy ý ít nhất một chất khóa isoxyanat; trong đó oligome phản ứng với isoxyanat này được tạo thành bằng phản ứng được khơi mào bằng gốc của hỗn hợp phản ứng chứa ít nhất một mercaptan và ít nhất một monome (met)acrylat, trong đó ít nhất một monome (met)acrylat bao gồm ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat (ví dụ, nhóm uretan hoặc nhóm ure) và ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên tới 60 nguyên tử cacbon). Các chế phẩm này là hữu ích để xử lý các nền sợi để tăng cường khả năng không thấm nước của chúng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm không chứa flo dùng để xử lý sợi bao gồm các oligome chứa monome chưa bão hòa kiểu etylen thu được từ isoxyanat và phương pháp xử lý nền sợi sử dụng chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các chế phẩm dùng để xử lý nền sợi để làm tăng khả năng không thấm nước của nền sợi này đã được biết đến và được mô tả trong các tài liệu chuyên ngành 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, vẫn có nhu cầu về các chế phẩm tạo ra khả năng không thấm nước cao, cụ thể là khả năng không thấm nước ban đầu cao, và trong một số trường hợp, độ bền không thấm nước cao, đặc biệt là chế phẩm này không chứa flo.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất chế phẩm không chứa flo dùng để xử lý sợi, các hợp chất tạo ra chế phẩm này, và phương pháp sử dụng.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm xử lý không chứa flo, và phương pháp xử lý nền sợi, trong đó phương pháp này bao gồm bước sử dụng chế phẩm xử lý không chứa flo với lượng đủ để tạo ra khả năng không thấm nước cho nền sợi này (và theo một số phương án nhất định, để tạo ra khả năng không thấm nước lâu dài).

Trong các chế phẩm và phương pháp nêu trên, chế phẩm xử lý bao gồm một hoặc nhiều hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) ít nhất một oligome phản ứng với isoxyanat (nghĩa là, được chức hóa) bao gồm từ 2 đến 20 đơn vị lặp lại;
- (ii) ít nhất một polyisoxyanat;
- (iii) tùy ý ít nhất một hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung; và
- (iv) tùy ý ít nhất một chất khóa isoxyanat;

trong đó, oligome phản ứng với isoxyanat này được tạo thành bằng phản ứng được khơi mào bằng gốc của hỗn hợp phản ứng chứa ít nhất một mercaptan và ít nhất một monome (met)acrylat, trong đó ít nhất một monome (met)acrylat này bao gồm ít nhất một (thường là một) nhóm thu được từ isoxyanat (ví dụ, nhóm uretan hoặc nhóm ure) và ít nhất một (thường là một) nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên tới 60 nguyên tử cacbon).

Sáng chế cũng đề xuất nền sợi được xử lý bằng chế phẩm nêu trên. Theo một số phương án nhất định, nền sợi này được chọn từ nhóm bao gồm vải dệt, da, thảm, giấy, và vải không dệt.

Theo một số phương án nhất định, sáng chế đề xuất hợp chất không chứa flo được tạo thành bằng phản ứng của các thành phần bao gồm:

- (i) ít nhất một oligome được chức hóa;
- (ii) ít nhất một polyisoxyanat thơm; và
- (iv) ít nhất một chất khóa oxim isoxyanat;

trong đó, oligome được chức hóa này có ít nhất một trong số các công thức sau đây:

$Y^1-[R^1-NH-C(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)-CH_2]_m-S-R^7-(T^1)_p$ (Công thức IV);

$Y^2-[R^3-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^4)CH_2]_m-S-R^8-(T^2)_p$ (Công thức V); hoặc

$Y^3-[R^5-X^2-C(O)NH-Q-NH-C(O)O-L^3-OC(O)C(R^6)CH_2]_m-S-R^9-(T^3)_p$ (Công thức VI);

trong đó:

Y^1 , Y^2 , và Y^3 độc lập là H hoặc gốc khơi mào;

R^1 , R^3 , và R^5 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon;

R^2 , R^4 , và R^6 độc lập là H hoặc CH_3 ;

L^1 , L^2 , và L^3 độc lập là nhóm alkylen mạch nhánh hoặc mạch thẳng có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen, hoặc dạng kết hợp của chúng;

X^1 và X^2 độc lập là O, S, -NH, hoặc -N(R^{10}), trong đó R^{10} là nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

Q là gốc isoxynat hóa trị hai;

mỗi m độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 20;

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;

T^1 , T^2 , và T^3 độc lập là $-OH$, $-NH_2$, hoặc $-NH(R^{11})$, trong đó R^{11} là H hoặc nhóm hydrocacbon (theo một số phương án nhất định, là nhóm alkyl) có 1 đến 10 nguyên tử cacbon;

mỗi p độc lập là 1 hoặc 2; và

S là lưu huỳnh.

Trong sáng chế này, chế phẩm xử lý “không chứa flo” chỉ chế phẩm xử lý chứa ít hơn 1% khối lượng (1% wt-%) flo trong chế phẩm xử lý tính theo các chất rắn, bất kể chế phẩm này là chế phẩm xử lý đậm đặc hay chế phẩm dùng ngay. Theo một số phương án nhất định, chế phẩm xử lý “không chứa flo” chỉ chế phẩm xử lý chứa ít hơn 0,5% khối lượng, hoặc ít hơn 0,1% khối lượng, hoặc ít hơn 0,01% khối lượng. Flo có thể ở dạng hợp chất hữu cơ hoặc vô cơ chứa flo.

Thuật ngữ “oligome” bao gồm các hợp chất có ít nhất là hai đơn vị lặp lại và lên đến 20 đơn vị lặp lại. Theo một phương án cụ thể, oligome này có từ 3 đến 15 đơn vị lặp lại. Theo một phương án khác, oligome này có từ 4 đến 15 đơn vị lặp lại.

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

Thuật ngữ “hydrocacbon” chỉ nhóm hữu cơ bất kỳ gần như không chứa flo, chỉ chứa hydro và cacbon. Các nhóm hydrocacbon này có thể ở dạng mạch vòng (bao gồm thơm), thẳng, hoặc phân nhánh. Các nhóm hydrocacbon thích hợp bao gồm các nhóm alkyl, các nhóm alkylen, các nhóm arylen, và các nhóm tương tự. Trừ khi có quy định khác, các nhóm hydrocacbon thường chứa từ 1 đến 60 nguyên tử cacbon. Theo một số phương án, các nhóm hydrocacbon chứa 1 đến 30 nguyên tử cacbon, 1 đến 20 nguyên tử cacbon, 1 đến 10 nguyên tử cacbon, 1 đến 6 nguyên tử cacbon, 1 đến 4 nguyên tử cacbon, hoặc 1 đến 3 nguyên tử cacbon.

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

ethylhexyl, xyclopentyl, xyclohexyl, octadexyl, behenyl, adamantyl, norbornyl, và các nhóm tương tự.

Thuật ngữ “alkylen” chỉ nhóm hóa trị hai mà là gốc của alkan và bao gồm các nhóm ở dạng mạch thẳng, phân nhánh, vòng, hai vòng, hoặc dạng kết hợp của chúng. Trừ khi có quy định khác, nhóm alkylen này thường có 1 đến 60 nguyên tử cacbon. Theo một số phương án, nhóm alkylen này có 1 đến 30 nguyên tử cacbon, 1 đến 20 nguyên tử cacbon, 1 đến 10 nguyên tử cacbon, 2 đến 10 nguyên tử cacbon, 1 đến 6 nguyên tử cacbon, hoặc 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” chỉ nhóm hóa trị hai có tính thơm và, tùy ý là ở dạng vòng cacbon. Arylen này có ít nhất một vòng thơm. Tùy ý, vòng thơm này có thể có một hoặc nhiều nhân vòng cacbon bổ sung được dung hợp với vòng thơm này. Các vòng bổ sung bất kỳ có thể ở dạng chưa bão hòa, bão hòa một phần hoặc bão hòa. Trừ khi có quy định khác, các nhóm arylen thường có 5 đến 20 nguyên tử cacbon, 5 đến 18 nguyên tử cacbon, 5 đến 16 nguyên tử cacbon, 5 đến 12 nguyên tử cacbon, 6 đến 12 nguyên tử cacbon, hoặc 6 đến 10 nguyên tử cacbon.

Thuật ngữ (met)acrylat chỉ acrylat và metacrylat.

Thuật ngữ “bao gồm” và các biến thể của chúng không có nghĩa mang tính giới hạn bất kể các thuật ngữ này xuất hiện trong phần mô tả hay trong các điểm yêu cầu bảo hộ. Các thuật ngữ này sẽ được hiểu là ngụ ý chỉ việc bao gồm bước hoặc yếu tố đã thông báo hoặc một nhóm các bước hoặc các yếu tố nhưng không loại trừ bước hoặc yếu tố hoặc một nhóm các bước hoặc các yếu tố bất kỳ khác. Cụm từ “gồm” có nghĩa là bao gồm, và giới hạn ở, các yếu tố bất kỳ theo sau cụm từ “gồm”. Do đó, cụm từ “gồm” thể hiện rằng các yếu tố đã liệt kê là cần thiết hoặc bắt buộc phải có mặt, và không có yếu tố nào khác có thể có mặt. Cụm từ “chủ yếu gồm” có nghĩa bao gồm các yếu tố bất kỳ được liệt kê sau cụm từ này, và được giới hạn ở các yếu tố khác mà không cản trở hoặc góp phần vào hoạt tính hoặc hoạt động đã nêu cụ thể trong phần mô tả cho các yếu tố đã liệt kê này. Do đó, cụm từ “chủ yếu gồm” thể hiện rằng các yếu tố đã liệt kê là cần thiết hoặc bắt buộc phải có mặt, nhưng các yếu tố khác thì tùy ý, có thể có mặt hoặc không, tùy thuộc vào việc liệu chúng thực chất có ảnh hưởng đến hoạt tính hoặc hoạt

động của các yếu tố đã liệt kê hay không.

Thuật ngữ "được ưu tiên" và "theo cách ưu tiên" được dùng để chỉ các phương án của sáng chế mà có thể thu được các lợi ích nhất định, trong các trường hợp nhất định. Tuy nhiên, các phương án khác cũng có thể được ưu tiên, trong cùng ngữ cảnh hoặc các ngữ cảnh khác. Ngoài ra, việc viện dẫn một hoặc nhiều phương án được ưu tiên không có nghĩa là các phương án khác không hữu dụng, và không được dự định là loại trừ các phương án khác khỏi phạm vi của sáng chế.

Trong bản mô tả này, các thuật ngữ đóng vai trò mào từ xác định như “một” không được dự định dùng để chỉ một thực thể duy nhất, mà còn dùng để bao gồm một nhóm chung mà một ví dụ cụ thể được sử dụng để minh họa cho nó. Các thuật ngữ này được dùng thay thế cho các thuật ngữ “ít nhất một” và “một hoặc nhiều” và ngược lại. Các thuật ngữ “ít nhất một trong số” và “bao gồm ít nhất một trong số” được theo sau bởi một danh sách các yếu tố đề cập đến bất kỳ một trong số các yếu tố trong danh sách này và dạng kết hợp bất kỳ của hai hoặc nhiều yếu tố nằm trong danh sách này.

Thuật ngữ “hoặc” thường được sử dụng với nghĩa thông thường của nó kể cả nghĩa “và/hoặc” trừ khi nội dung chỉ ra rõ ràng có nghĩa khác.

Thuật ngữ "và/hoặc" có nghĩa là một hoặc toàn bộ các yếu tố được liệt kê hoặc tổ hợp của hai hoặc nhiều yếu tố bất kỳ được liệt kê.

Cũng trong bản mô tả này, tất cả các số được cho là có thể thay đổi bằng thuật ngữ “khoảng” và trong một số phương án, tốt hơn là bằng thuật ngữ “chính xác là”. Như được sử dụng ở đây trong phần nội dung liên quan đến lượng đo được, thuật ngữ “khoảng” chỉ sự thay đổi của lượng đo được này như được dự kiến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực khi thực hiện phép đo hoặc thực hiện với độ cẩn trọng nhất định, phù hợp với mục đích của phép đo và độ chính xác của thiết bị đo được dùng. Ở đây, cụm từ “lên tới” số lượng nhất định (ví dụ, lên đến 50) bao gồm cả số nhất định này (ví dụ, số 50).

Cũng trong bản mô tả này, phần trích dẫn các khoảng số bằng các điểm đầu mút bao gồm tất cả các số nằm trong khoảng này cũng như các điểm đầu mút (ví dụ, 1 đến 5 bao gồm 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, v.v.).

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

Trong bản mô tả sáng chế này, khi một nhóm có mặt nhiều hơn một lần trong công thức được mô tả trong sáng chế thì mỗi nhóm này được chọn “một cách độc lập”, bất kể có được chỉ ra cụ thể hay không. Ví dụ, khi nhiều hơn một nhóm Q có mặt trong công thức thì mỗi nhóm Q này được chọn một cách độc lập. Ngoài ra, các nhóm phụ nằm trong các nhóm này cũng được chọn một cách độc lập.

Phần bản chất kỹ thuật của sáng chế nêu trên không được dự định để mô tả từng phương án đã nêu hoặc mọi phương án thực hiện sáng chế. Phần mô tả dưới đây sẽ đưa ra các phương án minh họa một cách cụ thể hơn. Trong một số phần trong bản mô tả này, các nội dung hướng dẫn sẽ được cung cấp thông qua danh sách các ví dụ, các ví dụ này có thể được sử dụng theo nhiều cách kết hợp khác nhau. Trong mỗi trường hợp, danh sách trích dẫn chỉ đóng vai trò làm nhóm đại diện và không nên được hiểu là một danh sách mang tính giới hạn.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến chế phẩm xử lý không chứa flo dùng để xử lý các nền sợi, hợp chất tạo ra chế phẩm này, và phương pháp sử dụng.

Các chế phẩm xử lý theo sáng chế là hữu ích để xử lý nền sợi để tăng cường khả năng không thấm nước cho nền này. Như được sử dụng ở đây, nền này có tính không thấm nước nếu nó thể hiện kết quả đánh giá phun sương tối thiểu ban đầu bằng ít nhất là 80, như được xác định bằng Thử nghiệm đánh giá phun sương được mô tả trong phần ví dụ dưới đây. Theo một số phương án nhất định, đánh giá phun sương ban đầu bằng ít nhất là 90, hoặc ít nhất là 100, như được xác định bằng Thử nghiệm đánh giá phun sương được mô tả trong phần ví dụ dưới đây.

Theo một số phương án nhất định, các nền sợi được xử lý sao cho chúng có khả năng không thấm nước lâu dài. Như được sử dụng ở đây, nền này có khả năng không thấm nước lâu dài nếu chúng thể hiện đánh giá phun sương ít nhất bằng 50 sau 10 lần giặt, như được xác định bằng Kiểm tra đánh giá phun sương kèm theo giặt nhiều lần (và giặt tùy ý), được mô tả trong phần ví dụ dưới đây. Theo một số phương án nhất định, đánh giá phun sương bằng ít nhất là 80 sau 10 lần giặt, hoặc ít nhất bằng 80 sau 20 lần giặt, như được xác định bằng Thử nghiệm đánh giá phun sương kèm theo giặt nhiều lần (và tùy ý sấy khô), được mô tả trong phần ví dụ dưới đây.

Thông thường, chế phẩm xử lý được dùng với lượng sao cho thu được mức đánh giá phun sương ban đầu mong muốn và/hoặc mức đánh giá phun sương mong muốn sau khi giặt nhiều lần. Theo một số phương án nhất định, lượng chế phẩm xử lý bằng ít nhất là 0,1% khối lượng (wt-%), hoặc ít nhất bằng 0,2% khối lượng, hoặc ít nhất bằng 0,3% khối lượng SOF (các chất rắn có trên vải). Theo một số phương án nhất định, lượng chế phẩm xử lý được dùng lên đến 2% khối lượng, hoặc lên đến 1,5% khối lượng, hoặc lên đến 1% khối lượng SOF (các chất rắn có trên vải).

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

Các chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể ở dạng đậm đặc, có thể chứa lên đến 80% khối lượng (wt-%) là nước, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm xử lý đậm đặc. Theo cách khác, các chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể ở dạng chế phẩm dùng ngay, mà có thể bao gồm nhiều hơn 80% khối lượng là nước, hoặc ít nhất 85% khối lượng là nước, hoặc ít nhất 90% khối lượng là nước, hoặc ít nhất 95% khối lượng là nước, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm xử lý dùng ngay. Theo một số phương án nhất định, chế phẩm xử lý dùng ngay theo sáng chế bao gồm 98-99% khối lượng là nước, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm xử lý dùng ngay.

Các chế phẩm xử lý theo sáng chế bao gồm một hoặc nhiều hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) ít nhất một oligome phản ứng với isoxyanat bao gồm 2 đến 20 đơn vị lặp lại;
- (ii) ít nhất một polyisoxyanat;
- (iii) tùy ý ít nhất một hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung; và
- (iv) tùy ý ít nhất một chất khóa isoxyanat.

Theo một số phương án nhất định, các chế phẩm xử lý theo sáng chế bao gồm một hoặc nhiều hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) ít nhất một oligome phản ứng với isoxyanat bao gồm 2 đến 20 đơn vị lặp lại (nghĩa là, oligome được chức hóa);
- (ii) ít nhất một polyisoxyanat thơm; và
- (iv) ít nhất một chất khóa isoxyanat.

Thông thường, các hợp chất theo sáng chế, hoặc hỗn hợp của chúng, được sử dụng trong các chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể được tạo thành trong phản ứng hai

bước, hoặc tùy ý là phản ứng ba bước, mặc dù thường không cần tách riêng các sản phẩm phản ứng sau mỗi bước. Nghĩa là, phản ứng này có thể được tiến hành bằng ba bước trong một thiết bị phản ứng. Trong bước đầu tiên, oligome được chức hóa có ít nhất là hai đơn vị lặp lại được điều chế. Trong bước thứ hai, oligome được chức hóa này được cho phản ứng với isoxyanat để tạo ra oligome chứa isoxyanat (nghĩa là, oligome có ít nhất một nhóm kết thúc là nhóm isoxyanat). Do đó, thuật ngữ “oligome được chức hóa” chỉ oligome chứa nhóm chức có khả năng phản ứng với isoxyanat. Trong bước thứ ba tùy ý, oligome chứa isoxyanat (nghĩa là, oligome có nhóm kết thúc là nhóm isoxyanat) được cho phản ứng tiếp trong phản ứng khóa để tạo ra oligome bị khóa (ví dụ, uretan bị khóa). Do đó, sản phẩm phản ứng của bước 2, nghĩa là, oligome mà bao gồm ít nhất một nhóm isoxyanat (ví dụ, nhóm kết thúc là nhóm isoxyanat), có thể được tạo thành trong hỗn hợp phản ứng mà không cần tách ra (nghĩa là, nó được tạo thành tại chỗ).

Các monome (met)acrylat và phản ứng oligome hóa của chúng

Trong bước thứ nhất, các monome (met)acrylat được sử dụng để tạo ra oligome phản ứng với isoxyanat (nghĩa là, được chức hóa) mà bao gồm 2 đến 20 đơn vị lặp lại. Thuật ngữ “oligome được chức hóa” chỉ oligome chứa nhóm chức có khả năng phản ứng với isoxyanat. Oligome phản ứng với isoxyanat hoặc oligome được chức hóa này được điều chế bằng phản ứng được khơi mào bằng gốc của hỗn hợp phản ứng mà bao gồm ít nhất một mercaptan và ít nhất một monome (met)acrylat. Monome (met)acrylat bao gồm ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat (ví dụ, nhóm uretan hoặc nhóm ure) và ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên tới 60 nguyên tử cacbon).

Các monome (met)acrylat thích hợp thường có công thức $R-W-OC(O)C(R')=CH_2$, trong đó R là nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (theo một số phương án nhất định, lên tới 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon); R' là H hoặc CH₃; và W là nhóm liên kết chứa lên đến 30 nguyên tử cacbon, tùy ý xen kẽ bằng các nguyên tử O, N hoặc S và chứa ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat, như nhóm uretan hoặc ure.

Theo một số phương án nhất định, monome (met)acrylat bao gồm ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat và ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon có ít nhất một trong số các công thức sau đây:

$R^1-NH-C(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (Công thức I);

$R^3-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^4)=CH_2$ (Công thức II); hoặc

$R^5-X^2-C(O)NH-Q-NH-C(O)O-L^3-OC(O)C(R^6)=CH_2$ (Công thức III).

Trong các công thức I, II, và III, R^1 , R^3 , và R^5 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (theo một số phương án nhất định, lên tới 60 nguyên tử cacbon hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon). Các ví dụ về các nhóm hydrocacbon này bao gồm nhóm hexadexyl (C16), nhóm octadexyl (C18), nhóm arachidyl (C20), nhóm behenyl (C22), nhóm lignoceryl (C24), nhóm xeryl (C26), nhóm montanyl (C28), nhóm myrixyl (C30), nhóm 2-dodexylhexadexyl (C28 phân nhánh), nhóm 2-tetradexyloctadexyl (C32 phân nhánh), và các nhóm alkyl thẳng mạch dài có từ 30 đến 60 nguyên tử cacbon (có bán dưới nhãn hiệu UNILIN). Theo một số phương án nhất định, R^3 và R^5 có thể có mạch phân nhánh.

Trong các công thức I, II, và III, R^2 , R^4 , và R^6 độc lập là H hoặc CH_3 .

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

Trong các công thức II và III, X^1 và X^2 độc lập là O, S, $-NH$, hoặc $-N(R^{10})$ trong đó R^{10} là nhóm hydrocacbon (theo một số phương án nhất định, nhóm alkyl) có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Các ví dụ về các nhóm hydrocacbon R^{10} bao gồm các nhóm alkyl như metyl, etyl, dexyl, octadexyl, và các nhóm tương tự.

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

Các ví dụ về các monome (met)acrylat có công thức I thích hợp bao gồm sản phẩm phản ứng của stearylisoxyanat với 2-hydroxyetyl(met)acrylat (nghĩa là, $C_{18}H_{37}-NHC(O)O-CH_2CH_2-OC(O)C(R^2)=CH_2$) trong đó R^2 là H hoặc CH_3), 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 các monome (met)acrylat có công thức II thích hợp bao gồm sản phẩm phản ứng của isoxyanatoetyl(met)acrylat với rượu stearyllic (nghĩa là, $C_{18}H_{37}-OC(O)NH-CH_2CH_2-OC(O)C(R^4)=CH_2$) trong đó R^4 là H hoặc CH_3), sản phẩm phản ứng của isoxyanatoetyl(met)acrylat với rượu behenylic, sản phẩm phản ứng của isoxyanatoetyl(met)acrylat với 2-tetradexyloctadecanol, và sản phẩm phản ứng của isoxyanatoetyl(met)acrylat với octadexylamin.

Các ví dụ về các monome (met)acrylat có công thức III thích hợp bao gồm sản phẩm phản ứng của 2,4-toluen diisoxyanat (TDI) với rượu stearyllic và 2-hydroxyetyl(met)acrylat (nghĩa là, $C_{18}H_{37}-OC(O)NH-C_7H_6NHC(O)OCH_2CH_2-OC(O)CR^6=CH_2$) trong đó R^6 là H hoặc CH_3), sản phẩm phản ứng của TDI với rượu stearyllic và 3-hydroxypropyl(met)acrylat, sản phẩm phản ứng của TDI với rượu stearyllic và 4-hydroxybutyl(met)acrylat, sản phẩm phản ứng của TDI với rượu behenylic và 2-hydroxyetyl(met)acrylat, và các hợp chất tương tự.

Theo một số phương án nhất định, monome (met)acrylat chứa ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat (ví dụ, nhóm uretan hoặc nhóm ure) và ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon có ít nhất một trong các công thức sau đây: $C_{18}H_{37}-NH-C(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH=CH_2$ (Công thức Ia); $C_{18}H_{37}-O-C(O)NH-CH_2CH_2-OC(O)CH=CH_2$ (Công thức IIa); hoặc $C_{18}H_{37}-OC(O)NH-C_7H_6-NH-C(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH=CH_2$ (Công thức IIIa).

Các hợp chất có công thức Ia nằm trong phạm vi của các hợp chất có công thức I. Các hợp chất có công thức IIa nằm trong phạm vi của các hợp chất có công thức II. Các hợp chất có công thức IIIa nằm trong phạm vi của các hợp chất có công thức III, trong đó Q trong công thức III là gốc isoxyanat thu được từ 2,4-toluendiisoxyanat.

Các kỹ thuật và các điều kiện để điều chế các monome (met)acrylat được mô tả ở đây đã được biết rõ đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Việc điều chế một số monome uretan (met)acrylat được nêu trong phần các ví dụ dưới đây. Ví dụ, chất phản ứng monome (met)acrylat thích hợp (ví dụ, hydroxyetyl acrylat) và chất phản ứng isoxyanat (ví dụ, steraryl isoxyanat) có thể được kết hợp với chất xúc tác thích hợp hoặc không.

Chất xúc tác với lượng thích hợp (ví dụ, 500 ppm) có thể được sử dụng, nhưng không bắt buộc (đặc biệt khi sử dụng nhiệt độ cao hơn). Các chất xúc tác được lấy làm ví dụ bao gồm dibutyl thiếc dilaurat (DBTDL) và bismuth neodecanoat (ví dụ, Shepherd Bicat 8108M, ABCR Bismuth (III) neodecanoat, loại siêu bán dẫn, khoảng 60% trong axit neodecanoic (15-20% Bi), hoặc Strem Chemicals Bismuth (III) neodecanoat, loại siêu bán dẫn, khoảng 60% trong axit neodecanoic (15-20% Bi)).

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

Để ngăn cản quá trình polyme hóa gốc không mong muốn xảy ra trong quá trình tổng hợp, chất ổn định với lượng thích hợp (ví dụ, 50 đến 500 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.

Các monome (met)acrylat này có thể được sử dụng để tạo ra các oligome được chức hóa (nghĩa là, các oligome chứa nhóm chức có khả năng phản ứng với isoxyanat) bằng phản ứng với mercaptan trong quá trình oligome hóa gốc tự do.

Theo một số phương án nhất định, mercaptan này được chức hóa với ít nhất một nhóm phản ứng với isoxyanat. Theo một số phương án nhất định, mercaptan này được chức hóa với ít nhất một nhóm rượu hoặc nhóm amin. Theo một số phương án nhất định, mercaptan này không được chức hóa.

Các ví dụ về các mercaptan bao gồm các mercaptan được chức hóa hydroxyl hoặc amino một hoặc hai chức (dưới dạng chất chuyển mạch), để điều chế ra mono- hoặc di-oligome được chức hóa, tương ứng. Các ví dụ về các mercaptan đơn chức (dưới dạng

chất chuyển mạch) bao gồm 2-mercaptoetanol, 3-mercapto-2-butanol, 3-mercapto-2-propanol, 3-mercapto-1-propanol, và 2-mercapto-etylamin. Các chất chuyển mạch đơn chức đặc biệt thích hợp là 2-mercaptoetanol. Các ví dụ về các mercaptan hai chức (dưới dạng chất chuyển mạch) bao gồm các mercaptan có hai nhóm hydroxyl hoặc amino hoặc một nhóm hydroxyl và một nhóm amino. Ví dụ thích hợp về chất chuyển mạch hai chức là 3-mercapto-1,2-propandiol (thioglyxerol).

Theo một số phương án nhất định, các mercaptan không có nhóm chức được sử dụng, nghĩa là, mercaptan không chứa nhóm phản ứng với isoxyanat bổ sung (ví dụ, nhóm hydroxy). Để tạo ra oligome được chức hóa với các mercaptan này, mercaptan không có nhóm chức này được cho 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 các mercaptan không được chức hóa bao gồm octylmercaptan, dodexylmercaptan, octadexylmercaptopropionat, và octadexylmercaptan. Các ví dụ về (met)acrylat được chức hóa có khả năng thực hiện phản ứng với nhóm isoxyanat là 2-hydroxyetyl(met)acrylat, 3-hydroxypropyl(met)acrylat, và 4-hydroxybutyl(met)acrylat. Các ví dụ về các oligome được chức hóa được điều chế bằng cách sử dụng các mercaptan không có nhóm chức bao gồm sản phẩm phản ứng của 1 mol octylmercaptan với 1 mol 2-hydroxyetylacrylat và 11 mol monome có công thức I, II, hoặc III, hoặc sản phẩm phản ứng của 1 mol octadexylmercaptan với 1 mol 4-hydroxybutylacrylat với 7 mol monome có công thức I, II, hoặc III.

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

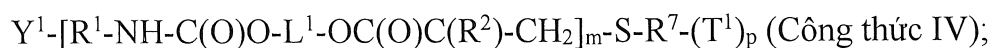
Phản ứng oligome hóa để tạo ra oligome được chức hóa (nghĩa là, phản ứng với isoxyanat) có thể được tiến hành trong rất nhiều dung môi khác nhau thích hợp cho các phản ứng hữu cơ gốc tự do. Các dung môi đặc biệt thích hợp là các dung môi không cản

trở các phản ứng isoxyanat trong (các) bước tiếp theo. Các chất tham gia phản ứng có thể có mặt trong dung môi ở nồng độ bất kỳ thích hợp, ví dụ, từ khoảng 5% đến khoảng 90% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp phản ứng. Các ví dụ về các dung môi thích hợp bao gồm các hydrocacbon béo và vòng béo (ví dụ, hexan, heptan, xyclohexan), các ete (ví dụ, dietylete, glyme, diglyme, diisopropyl ete), các este (ví dụ, etylaxetat, butylaxetat), các keton (ví dụ, axeton, metyletyl keton, metyl isobutyl keton), và các hỗn hợp của chúng.

Phản ứng oligome hóa để tạo ra oligome được chức hóa (nghĩa là, phản ứng với isoxyanat) có thể được thực hiện ở nhiệt độ thích hợp để tiến hành phản ứng oligome hóa gốc tự do. Các nhiệt độ và các dung môi cụ thể được sử dụng có thể được người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này lựa chọn dễ dàng dựa trên các đánh giá về các thông số như độ tan của chất tham gia phản ứng, nhiệt độ cần để sử dụng một chất khơi mào cụ thể, khối lượng phân tử mong muốn và các thông số tương tự khác. Mặc dù không thích hợp để liệt kê nhiệt độ cụ thể thích hợp cho tất cả các chất khơi mào và tất cả các dung môi, nhưng thông thường, nhiệt độ thích hợp là 30°C và 150°C. Theo một số 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 trong khoảng từ 4 đến 15 giờ.

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

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



Trong các công thức IV, V, và VI, Y^1 , Y^2 , và Y^3 , tương ứng, độc lập là H hoặc gốc khơi mào. Gốc khơi mào 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 chất tương tự, các hydroperoxit như cumen, t-butyl- và t-amyl-hydroperoxit, các peroxyeste như t-butylperbenzoat và di-t-butylperoxyphtalat, các diaxylperoxit như benzoyl peroxit và lauroyl peroxit. Ví dụ, nếu chất khơi mào gốc tự do được sử dụng trong điều chế các oligome là 2,2'-azobis(2-metylbutyronitril) (chất khơi mào V-59), có công thức sau $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})-\text{CH}_2\text{CH}_3$, thì gốc này được tin là gốc $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})-\text{CH}_2\text{CH}_3$, mặc dù có thể có các mảnh khác của chất khơi mào tạo ra gốc này.

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

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

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

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

Trong công thức VI, Q là gốc isoxynat hóa trị hai, như được mô tả ở trên trong công thức III.

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

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

Trong các công thức IV, V, và VI, T^1 , T^2 , và T^3 độc lập là -OH, -NH₂, hoặc -NH(R^{11}), trong đó R^{11} là H, nhóm hydrocacbon (theo một số phương án nhất định, nhóm alkyl) có 1 đến 10 nguyên tử cacbon.

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

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

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

$Y^1-[C_{18}H_{37}-NH-C(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH-CH_2]_m-S-CH_2CH_2-OH$ (Công thức IVa);

$Y^2-[C_{18}H_{37}-OC(O)NH-CH_2CH_2-OC(O)CHCH_2]_m-S-CH_2CH_2-OH$ (Công thức Va); hoặc

$Y^3-[C_{18}H_{37}-OC(O)NH-C_7H_6-NH-C(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CHCH_2]_m-S-CH_2CH_2-OH$ (Công thức VIa).

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

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

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

Các hợp chất có công thức IVa nằm trong phạm vi của các hợp chất có công thức IV. 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 ví dụ về các oligome có công thức IV bao gồm (SI-HOEA)₈, (SI-HOEA)₁₂, và (SI-HOPA)₈ trong đó Y^1 là gốc của chất khơi mào V-59. Oligome (SI-HOEA)₈ tương ứng với cấu trúc có công thức IVa ($Y^1-[C_{18}H_{37}-NH-C(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH-CH_2]_8-S-CH_2CH_2-OH$), (SI-HOEA)₁₂ tương ứng với cấu trúc có công thức IVa ($Y^1-[C_{18}H_{37}-NH-C(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH-CH_2]_{12}-S-CH_2CH_2-OH$), và (SI-HOPA)₈ tương ứng với cấu trúc có công thức IV ($Y^1-[R^1-NH-C(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)-CH_2]_m-S-R^7-(T^1)_p$, trong đó $R^1 = -C_{18}H_{37}$, $L^1 = -C_3H_6-$, $R^2 = H$, $m = 8$, $R^7 = -CH_2CH_2-$, $T^1 = -OH$, và $p = 1$. Phương pháp điều chế và cấu trúc của các oligome còn được nêu trong phần các ví dụ dưới đây.

Các ví dụ về các oligome có công thức V bao gồm (SA-AOI)₈ và (SA-MOI)₈. Oligome (SA-AOI)₈ tương ứng với cấu trúc có công thức Va ($Y^2-[C_{18}H_{37}-OC(O)NH-CH_2CH_2-OC(O)CHCH_2]_m-S-CH_2CH_2-OH$ trong đó $m = 8$ và Y^2 là gốc của chất khơi mào V-59), oligome (SA-MOI)₈ tương ứng với cấu trúc có công thức V ($Y^2-[R^3-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^4)CH_2]_m-S-R^8-(T^2)_p$, trong đó Y^2 là gốc của chất khơi mào V-59, $R^3 = C_{18}H_{37}$, $X^1 = O$, $L^2 = -CH_2CH_2-$, $R^4 = CH_3$, $m = 8$, $R^8 = -CH_2CH_2-$, $T^2 = OH$, và $p =$

1). Phương pháp điều chế và cấu trúc của các oligome còn được nêu trong phần các ví dụ dưới đây.

Các ví dụ về các oligome có công thức VI bao gồm (SA-TDI-HOEA)₈, trong đó “TDI” trong oligome là -C₇H₆- (nghĩa là, gốc isoxyanat hóa trị hai của TDI), mà là công thức VIa, trong đó Y³ là gốc của chất khơi mào V-59. Phương pháp điều chế và cấu trúc của các oligome còn được nêu trong phần các ví dụ dưới đây.

Ở đây, các từ viết tắt, như HOEA, SI, AOI, MOI, v.v., được sử dụng để thể hiện cả các chất tham gia phản ứng (ví dụ, các monome) và các gốc tương ứng trong các oligome được tạo ra từ phản ứng oligome hóa.

Theo một số phương án nhất định, các oligome tạo thành bao gồm ít nhất 70%, hoặc ít nhất 80%, hoặc ít nhất 85%, hoặc ít nhất 90%, hoặc toàn bộ các đơn vị lặp lại bao gồm nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án nhất định, lên tới 60 nguyên tử cacbon, hoặc lên đến 30 nguyên tử cacbon).

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

Theo một số phương án nhất định, ít nhất 70%, hoặc ít nhất 80%, hoặc ít nhất 85%, hoặc ít nhất 90%, tính theo tổng khối lượng của các monome, hoặc tất cả các monome, được sử dụng để tạo ra các oligome là các monome (met)acrylat.

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

(thường là một) nhóm thu được từ isoxyanat và ít nhất một (thường là một) nhóm hydrocacbon có ít nhất là 16 nguyên tử cacbon.

Các monome khác có thể được đồng trùng hợp với các monome (met)acrylat chưa bão hòa kiểu etylen có nhóm thu được từ isoxyanat và nhóm hydrocacbon, bao gồm, ví dụ:

- a) các monome có công thức I, II, và III, trong đó R^1 , R^3 , và R^5 là các nhóm hydrocacbon chứa từ 1 đến 15 nguyên tử cacbon;
- b) các monome chưa bão hòa kiểu etylen khác như các hydrocacbon olefin (bao gồm isopren, butadien, hoặc clopren), vinyl-, allyl- hoặc vinyliden-halogenua (bao gồm vinyliden clorua hoặc vinyl clorua), styren và các dẫn xuất của nó, các vinyl este (bao gồm vinylaxetat), các allyleste (bao gồm allylaxetat), alkylvinyl, hoặc các alkylallylete (bao gồm octadexylvinylete), các nitril (bao gồm acrylonitril), các maleat hoặc itaconat este (bao gồm di-octadexylitaconat), và các (met)acrylamit (bao gồm octadexyl acrylamit);
- c) các (met)acrylat không có nhóm liên kết isoxyanat và nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 cacbon, như octadexyl acrylat, octadexyl metacrylat, behenyl acrylat và tương tự;
- d) các (met)acrylat không có nhóm liên kết thu được từ isoxyanat và nhóm hydrocacbon có ít hơn 16 nguyên tử cacbon bao gồm 2-hydroxyetylacrylat, metyl(met)acrylat, butyl(met)acrylat, etylhexyl(met)acrylat, dodexyl(met)acrylat, và tương tự.

Theo một số phương án nhất định, khối lượng phân tử trung bình khối của các oligome được chức hóa bằng ít nhất là 600, hoặc ít nhất là 1500, hoặc ít nhất là 2000 Dalton. Theo một số phương án nhất định, khối lượng phân tử trung bình khối của các oligome được chức hóa lên đến 50.000, hoặc lên đến 30.000, hoặc lên đến 10.000 Dalton.

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

Trong bước thứ hai, oligome chứa isoxyanat (nghĩa là, isoxyanat oligome có ít nhất một nhóm kết thúc là isoxyanat) được tạo thành bằng phản ứng ngưng tụ của oligome được chức hóa (nghĩa là, phản ứng với isoxyanat) với lượng dư polyisoxyanat.

Sản phẩm phản ứng của phản ứng ngưng tụ này thường là hỗn hợp của các oligome chứa isoxyanat.

Các polyisoxyanat bao gồm các di-isoxyanat, các tri-isoxyanat, và các isoxyanat chức cao hơn, bao gồm các isoxyanat dạng polyme. Chúng có thể là béo (bao gồm vòng béo) và vòng (bao gồm thơm). Các ví dụ về các 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'-diphenyl-diisoxyanat, 4,4'-diisoxyanatodibenzyl, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisoxyanatodiphenyl, 3,3'-dimetyl-4,4'-diisoxyanatodiphenyl, 2,2'-diclo-5,5'-dimetoxi-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; các diisoxyanat vòng béo như 3-isoxyanatometyl-3,5,5-trimetylxcyclohexylisoxyanat; 3-isoxyanatometyl-3,5,5-trimetylxcyclohexylisoxyanat; các diisoxyanat béo như 1,6-hexametylendiisoxyanat, 2,2,4-trimetyl-1,6-hexametylendiisoxyanat, và 1,2-etylendiisoxyanat; các diisoxyanat vòng như isophoron diisoxyanat (IPDI) và dixyclohexylmetan-4,4'-diisoxyanat. Các ví dụ về các triisoxyanat bao gồm các triisoxyanat béo như 1,3,6-hexametylentriisoxyanat và các triisoxyanat thơm như tri-(4-isoxyanatophenyl)-metan. Ví dụ về isoxyanat dạng polyme bao gồm polymetylenpolyphenylisoxyanat (PAPI). Một ví dụ về polyisoxyanat béo sẵn có với tên thương mại Desmodur N 100 của Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA, mà dựa trên hexametylen diisoxyanat (HDI).

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

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 để điều chế các oligome chứa isoxyanat.

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

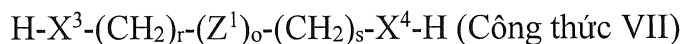
Các hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung này thường là các hợp chất chứa một, hai hoặc nhiều nhóm phản ứng với isoxyanat và bao gồm các rượu 1 chức, 2 chức, và đa chức, các thiol, và các amin. Các hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung không được flo hóa. Một hợp chất hoặc hỗn hợp của các hợp chất khác nhau có thể được sử dụng.

Các ví dụ bao gồm các alkanol, như metanol, etanol, rượu n-propylic, rượu isopropylic, rượu n-butylic, rượu isobutylic, rượu t-butylic, rượu n-amyllic, rượu t-amyllic, 2-ethylhexanol, glyxidol, rượu (iso)stearylic, rượu behenylic, các alkanol phân nhánh mạch dài, như các loại rượu Guerbet (2-alkyl alkanol có mạch alkyl C-14 đến C-32, do Sasol, Đức cung cấp), các rượu chứa nhóm poly(oxyalkylen), như metyl hoặc etyl ete của polyetylen glycol, metyl hoặc etyl ete kết thúc bằng nhóm hydroxyl của copolyme ngẫu nhiên hoặc copolyme khối của rượu chứa nhóm etylenoxit và/hoặc propylenoxit và polysiloxan (ví dụ, polydimetylsiloxan). Các ví dụ khác bao gồm các diol, các triol, và các polyol như 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1-10-decandiol, 4,4'-isopropyliden diphenol (Bisphenol A), glyxerol, pentaerythritol, dipentaerythritol; các polyeste diol, như polycaprolacton diol, các dime diol của axit béo và các poly(oxy)alkylen diol có nhóm oxyalkylen có 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 giống nhau, như trong polypropylen glycol, hoặc có mặt dưới dạng hỗn hợp), và các este diol, như glyxerol monostearat và các diol chứa polysiloxan (ví dụ, chứa polydimetylsiloxan).

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

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

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



Trong công thức VII, X^3 và X^4 độc lập là S, -NH, -N(R¹⁰) hoặc O, trong đó R¹⁰ là nhóm hydrocacbon (theo một số phương án nhất định, nhóm alkyl) có 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Các ví dụ về các nhóm hydrocacbon R¹⁰ bao gồm các nhóm alkyl như methyl, ethyl, dexyl, octadexyl, và các nhóm tương tự.

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

Trong công thức VII, o bằng 0 hoặc 1.

Trong công thức VII, Z¹ được lựa chọn từ: nhóm alkylen mạch nhánh hoặc mạch thẳng có 1 đến 20 nguyên tử cacbon; nhóm polydimethylsiloxan hóa trị hai chứa 2 đến 100 đơn vị lặp lại là dimethylsiloxan; nhóm alkylen oxit hóa trị hai chứa 2 đến 100 đơn vị lặp lại là alkylen oxit; và dạng kết hợp của chúng. Các ví dụ về các nhóm alkylen mạch phân nhánh hoặc mạch thẳng bao gồm -C₂H₄-, -C₃H₆-, -C₄H₈-, và các nhóm tương tự. Các ví dụ về các nhóm polydimethylsiloxan hóa trị hai bao gồm -CH₂CH₂CH₂(Si(CH₃)₂O)_q-CH₂CH₂CH₂-, trong đó q là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 100. Các ví dụ về các nhóm alkylen oxit hóa trị hai bao gồm -(CH₂CH₂O)_q-, trong đó q là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 100.

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

Các hợp chất phản ứng với isoxyanat có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng hỗn hợp. Hợp chất phản ứng với isoxyanat có thể có mặt với lượng lên đến 50% mol, tính theo tổng lượng nhóm chức isoxyanat.

Bước thứ hai để tạo ra oligome chứa isoxyanat bằng phản ứng ngưng tụ có thể được tiến hành trong các điều kiện thông thường đã được biết rõ đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Theo một số phương án nhất định, phản ứng ngưng tụ được tiến hành trong các điều kiện khô trong dung môi phân cực như etylaxetat, axeton, methyl isobutyl keton, và các dung môi tương tự. Nhiệt độ phản ứng thích hợp sẽ được xác định dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này dựa vào các chất phản ứng cụ thể, các dung môi, và các chất xúc tác được sử dụng. Mặc dù không

nhất thiết phải liệt kê các nhiệt độ cụ thể thích hợp cho tất cả các trường hợp, thông thường nhiệt độ thích hợp là từ nhiệt độ phòng đến 120°C.

Theo một số phương án nhất định phản ứng ngưng tụ được tiến hành mà không cần có mặt chất xúc tác. Theo một số phương án nhất định phản ứng ngưng tụ được tiến hành khi có mặt chất xúc tác; các chất xúc tác này đã được người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này biết rõ và bao gồm, ví dụ, các chất xúc tác thiếc, như dibutyl-thiếc-dilaurat hoặc thiếc octoat.

Theo một số phương án nhất định, khối lượng phân tử trung bình khối của các oligome chứa isoxyanat bằng ít nhất là 600, hoặc ít nhất là 1500, hoặc ít nhất là 2000 Dalton. Theo một số phương án nhất định, khối lượng phân tử trung bình khối của các oligome chứa isoxyanat lên đến 50.000, hoặc lên đến 30.000, hoặc lên đến 10.000 Dalton.

Phản ứng ngưng tụ thường tạo ra hỗn hợp của các oligome chứa isoxyanat. Các hợp chất này có thể được sử dụng trực tiếp trong chế phẩm xử lý theo sáng chế, hoặc chúng có thể được khóa và sau đó được sử dụng trong chế phẩm xử lý theo sáng chế.

Các chất khóa isoxyanat tùy ý

Theo một số phương án nhất định, (các) oligome phản ứng với isoxyanat có thể được khóa để tạo ra các nhóm isoxyanat bị khóa. Các nhóm isoxyanat bị khóa này là sản phẩm của phản ứng giữa chất khóa isoxyanat với nhóm isoxyanat của các oligome chứa isoxyanat.

Các isoxyanat bị khóa này được ưu tiên đặc biệt vì chúng tạo ra độ bền khi hợp chất bị khóa này được đưa lên nền sợi. Điều này thường do chất khóa này có thể loại bỏ được khỏi isoxyanat trong điều kiện nhiệt được sử dụng khi làm cứng nền sợi được xử lý bằng hợp chất chứa nhóm isoxyanato bị khóa.

Các chất khóa isoxyanat thông thường bao gồm các rượu aryllic (ví dụ, phenol, các cresol, các nitrophenol, o- và p-clophenol, các naphthol, 4-hydroxybiphenyl); các C2 đến C8 alkanon oxim (ví dụ, axeton oxim, butanon oxim); các arylthiol (ví dụ, thiophenol); các hợp chất hữu cơ chứa hydro hoạt động (ví dụ, diethyl malonat, axetylaxeton, etyl axetoaxetat, etyl xyanoaxetat, epsilon-caprolactam); natri bisulfit; và hydroxylamin.

Các isoxyanat bị khóa được ưu tiên đặc biệt bao gồm các isoxyanat bị khóa bằng chất khóa isoxyanat oxim như các C2 đến C8 alkanon oxim, đặc biệt butanon oxim. Nghĩa là, các nhóm isoxyanat bị khóa được ưu tiên là các nhóm thu được từ oxim. Các isoxyanat bị khóa này có thể được mở khóa ở nhiệt độ tương đối thấp, ví dụ, trong quá trình làm cứng nền sợi mà đã được xử lý bằng hợp chất chứa nhóm isoxyanat bị khóa.

Các dạng kết hợp khác nhau của các chất khóa có thể được sử dụng nếu muốn để tạo ra các hợp chất theo sáng chế.

Bước khóa để khóa oligome chứa isoxyanat trong các điều kiện thông thường là đã biết rõ đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Theo một số phương án nhất định, phản ứng khóa 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 được xác định dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này dựa vào các chất phản ứng cụ thể, các dung môi, và các chất xúc tác được sử dụng. Mặc dù không dễ dàng liệt kê các nhiệt độ cụ thể thích hợp cho tất cả các trường hợp, thông thường nhiệt độ thích hợp là từ nhiệt độ phòng đến 120°C.

Các chế phẩm xử lý

Chế phẩm xử lý bao gồm một hoặc nhiều oligome chứa nhóm isoxyanat hoặc chứa nhóm isoxyanat bị khóa, được sử dụng dưới dạng chế phẩm chứa nước, cụ thể, thể phân tán nước trong nước.

Sau khi hoàn thành phản ứng ngưng tụ và phản ứng khóa tùy ý, hỗn hợp phản ứng cuối cùng có thể được phân tán trong nước sử dụng chất hoạt động bề mặt hoặc hỗn hợp các chất hoạt động bề mặt với lượng đủ để làm ổn định thể phân tán này. Các oligome thường được tạo ra ở dạng dung dịch trong dung môi. Chúng có thể được phân tán trong nước bằng cách khuấy kỹ và đồng nhất với sự hỗ trợ của chất hoạt động bề mặt hoặc chất nhũ hóa và đồng nhất tiếp, ví dụ, bằng bằng máy đồng nhất Manton Gaulin hoặc máy đồng nhất siêu âm. Thể phân tán không chứa dung môi hữu cơ có thể thu được bằng cách chưng cất dung môi sau đó.

Thể phân tán điển hình sẽ chứa nước với lượng từ 70 đến 20000 phần theo khối lượng tính theo 100 phần khối lượng oligome chứa nhóm isoxyanat hoặc chứa nhóm isoxyanat bị khóa hoặc hỗn hợp của các hợp chất này. Chất hoạt động bề mặt hoặc hỗn

hợp các chất hoạt động bề mặt tốt hơn là có mặt với lượng từ 1 đến 25 phần theo khối lượng, hoặc 5 đến 15 phần theo khối lượng, tính theo 100 phần theo khối lượng của oligome chứa nhóm isoxyanat hoặc chứa nhóm isoxyanat bị khóa hoặc hỗn hợp các hợp chất này.

Các chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể bao gồm các chất hoạt động bề mặt cation, không ion, anion, và/hoặc zwitterion (nghĩa là, lưỡng tính) thông thường (nghĩa là, chất nhũ hóa). Hỗn hợp của các chất hoạt động bề mặt có thể được sử dụng, ví dụ, các chất hoạt động bề mặt không ion và ion. Các chất hoạt động bề mặt không ion thích hợp có thể có giá trị 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 đuôi hoặc hai đuôi. Các chất hoạt động bề mặt anion thích hợp bao gồm các hợp chất sulfonic và carboxylic béo và các muối của chúng, như natri dodecylbenzenesulfonat (do Rhodia, Pháp cung cấp), và các chất tương tự. Các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính thích hợp bao gồm các cocobetain, các sulfobetain, các amin-oxit, và các chất tương tự.

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

Chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể bao gồm ít nhất một sáp parafin. Theo một số phương án nhất định, sáp parafin này có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 40°C đến 75°C. Theo một số phương án nhất định, sáp parafin này 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% khối lượng đến 70% khối lượng, và tổng lượng của một hoặc nhiều oligome chứa nhóm isoxyanat hoặc chứa nhóm isoxyanat bị khóa hoặc hỗn hợp các hợp chất này là lượng nằm trong khoảng từ 30% khối lượng đến 70% khối lượng. Theo một số phương án nhất định, tổng lượng của một hoặc nhiều sáp parafin là lượng nằm trong khoảng từ 50% khối lượng đến 70% khối lượng, và tổng lượng của một hoặc nhiều oligome chứa nhóm isoxyanat hoặc chứa nhóm isoxyanat bị khóa hoặc hỗn hợp các hợp chất này là lượng nằm trong khoảng từ 30% khối lượng đến 50% khối lượng. Các lượng này tính theo tổng khối lượng của chế phẩm xử lý (ở dạng dùng ngay hoặc dạng đậm đặc).

Tương tự, các chế phẩm xử lý theo sáng chế có thể còn bao gồm một hoặc nhiều dung môi kết tụ, dung môi chống đông, chất nhũ hóa, hoặc chất ổn định để chống lại một hoặc nhiều vi sinh vật.

Các phương án ví dụ

Phương án 1 là chế phẩm xử lý không chứa flo bao gồm:

một hoặc nhiều hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

(i) ít nhất một oligome phản ứng với isoxyanat chứa 2 đến 20 đơn vị lặp lại;

(ii) ít nhất một polyisoxyanat;

(iii) tùy ý ít nhất một hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung; và

(iv) tùy ý ít nhất một chất khóa isoxyanat;

trong đó, oligome phản ứng với isoxyanat này được tạo thành bằng phản ứng được khơi mào bằng gốc của hỗn hợp phản ứng chứa ít nhất một mercaptan và ít nhất một monome (met)acrylat, trong đó ít nhất một monome (met)acrylat này bao gồm ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat và ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên tới 60 nguyên tử cacbon).

Phương án 2 là chế phẩm không chứa flo của phương án 1, trong đó oligome thu được từ isoxyanat được tạo thành từ ít nhất là 70% khối lượng các monome (met)acrylat có ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat và ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon, tính theo tổng khối lượng của các monome.

Phương án 3 là chế phẩm không chứa flo của phương án 1 hoặc 2, trong đó mercaptan này không được chức hóa hoặc được chức hóa với ít nhất một nhóm phản ứng với isoxyanat.

Phương án 4 là chế phẩm không chứa flo của phương án 3, trong đó mercaptan này được chức hóa với ít nhất một nhóm rượu hoặc nhóm amin.

Phương án 5 là chế phẩm không chứa flo theo một phương án bất kỳ trong số các phương án từ 2 đến 4, trong đó tất cả các monome (met)acrylat đều bao gồm nhóm thu được từ isoxyanat và nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon.

Phương án 6 là chế phẩm không chứa flo theo một phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 5, trong đó oligome phản ứng với isoxyanat bao gồm nhóm isoxyanat bị khóa.

Phương án 7 là chế phẩm không chứa flo của phương án 6, trong đó nhóm isoxyanat bị khóa này là nhóm thu được từ oxim.

Phương án 8 là chế phẩm không chứa flo theo một phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 7, trong đó (met)acrylat chứa nhóm thu được từ isoxyanat và nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon có ít nhất một trong các công thức sau đây:

$R^1\text{-NH-C(O)O-L}^1\text{-OC(O)C(R}^2\text{)=CH}_2$ (Công thức I);

$R^3\text{-X}^1\text{-C(O)NH-L}^2\text{-OC(O)C(R}^4\text{)=CH}_2$ (Công thức II); hoặc

$R^5\text{-X}^2\text{-C(O)NH-Q-NH-C(O)O-L}^3\text{-OC(O)C(R}^6\text{)=CH}_2$ (Công thức III);

trong đó:

R^1 , R^3 , và R^5 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên tới 60 nguyên tử cacbon);

R^2 , R^4 , và R^6 độc lập là H hoặc CH_3 ;

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

X^1 và X^2 độc lập là O, S, -NH, hoặc $\text{-N(R}^{10}\text{)}$, trong đó R^{10} là nhóm hydrocacbon có 1 đến 20 nguyên tử cacbon; và

Q là gốc isoxynat hóa trị hai.

Phương án 9 là chế phẩm không chứa flo của phương án 8, trong đó (met)acrylat chứa ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat và ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon có ít nhất một trong số các công thức sau đây:

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-NH-C(O)O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)CH=CH}_2$ (Công thức Ia);

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-O-C(O)NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)CH=CH}_2$ (Công thức IIa); hoặc

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-OC(O)NH-C}_7\text{H}_6\text{-NH-C(O)O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)CH=CH}_2$ (Công thức IIIa).

Phương án 10 là chế phẩm không chứa flo theo một phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 6, trong đó oligome có ít nhất một trong số các công thức sau đây:

$\text{Y}^1\text{-[R}^1\text{-NH-C(O)O-L}^1\text{-OC(O)C(R}^2\text{)-CH}_2\text{]}_m\text{-S-R}^7\text{-(T}^1\text{)}_p$ (Công thức IV);

$Y^2-[R^3-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^4)CH_2]_m-S-R^8-(T^2)_p$ (Công thức V); hoặc
 $Y^3-[R^5-X^2-C(O)NH-Q-NH-C(O)O-L^3-OC(O)C(R^6)CH_2]_m-S-R^9-(T^3)_p$ (Công thức VI);
 trong đó:

Y^1 , Y^2 , và Y^3 độc lập là H hoặc gốc khơi mào;

R^1 , R^3 , và R^5 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên tới 60 nguyên tử cacbon) (trong một số phương án nhất định, R^3 và R^5 có thể có mạch phân nhánh);

R^2 , R^4 , và R^6 độc lập là H hoặc CH_3 ;

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

X^1 và X^2 độc lập là O, S, -NH, hoặc -N(R^{10}), trong đó R^{10} là nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

Q là gốc isoxynat hóa trị hai;

mỗi m độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 20;

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;

T^1 , T^2 , và T^3 độc lập là -OH, -NH₂, hoặc -NH(R^{11}), trong đó R^{11} là H, nhóm hydrocacbon (theo một số phương án nhất định, nhóm alkyl) có 1 đến 10 nguyên tử cacbon;

mỗi p độc lập là 1 hoặc 2; và

S là lưu huỳnh.

Phương án 11 là chế phẩm không chứa flo của phương án 10, trong đó oligome có ít nhất một trong các công thức sau đây:

$Y-[C_{18}H_{37}-NH-C(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH-CH_2]_m-S-CH_2CH_2-OH$ (Công thức IVa);

$Y-[C_{18}H_{37}-OC(O)NH-CH_2CH_2-OC(O)CHCH_2]_m-S-CH_2CH_2-OH$ (Công thức Va); hoặc

$Y-[C_{18}H_{37}-OC(O)NH-C_7H_6-NH-C(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CHCH_2]_m-S-CH_2CH_2-OH$ (Công thức VIa);

trong đó:

Y là H hoặc gốc khơi mào;

m là số nguyên nằm trong khoảng từ 4 đến 20; và

S là lưu huỳnh.

Phương án 12 là chế phẩm không chứa flo theo một phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 11, trong đó polyisoxyanat này là diisoxyanat béo, diisoxyanat thơm, triisoxyanat thơm, isoxyanat ở dạng polyme thơm, isoxyanat ở dạng polyme béo, hoặc hỗn hợp của chúng.

Phương án 13 là chế phẩm không chứa flo theo một phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 12 còn bao gồm ít nhất một hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung.

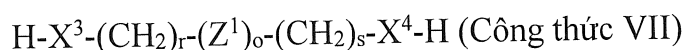
Phương án 14 là chế phẩm không chứa flo của phương án 13, trong đó hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung là hợp chất chứa:

nhóm hydrocacbon có 2 đến 60 nguyên tử cacbon;

mảnh polydimetylsiloxan có khối lượng phân tử trung bình khối ít nhất bằng 200;

nhóm polyoxyalkylen hóa trị hai chứa 2 đến 100 đơn vị lặp lại là alkylen oxit, trong đó đơn vị alkylenoxit có 2 đến 10 nguyên tử cacbon; hoặc dạng kết hợp của chúng.

Phương án 15 là chế phẩm không chứa flo theo một phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 14 trong đó hỗn hợp phản ứng dùng để điều chế một hoặc nhiều hợp chất này còn 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 O, S, -NH, hoặc -N(R¹⁰), trong đó R¹⁰ là nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

r và s độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 12;

n là 0 hoặc 1; và

Z¹ được chọn từ:

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

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

nhóm polyoxyalkylen hóa trị hai chứa từ 2 đến 100 đơn vị lặp lại là alkylen oxit, trong đó mỗi đơn vị lặp lại alkylenoxit độc lập có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon; và

dạng kết hợp của chúng.

Phương án 16 là chế phẩm không chứa flo theo một phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 15, trong đó oligome này được điều chế bằng phản ứng oligome hóa của mercaptan với monome (met)acrylat chứa ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat và ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên tới 60 nguyên tử cacbon), trong đó tỷ lệ mol của mercaptan so với (met)acrylat nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20.

Phương án 17 là chế phẩm không chứa flo của phương án 16, trong đó oligome này được điều chế bằng phản ứng oligome hóa của mercaptan với monome (met)acrylat chứa ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat và ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên tới 60 nguyên tử cacbon), trong đó tỷ lệ mol của mercaptan so với (met)acrylat nằm trong khoảng từ 1:8 đến 1:16.

Phương án 18 là chế phẩm không chứa flo theo một phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 17, trong đó oligome này được điều chế bằng phản ứng oligome hóa của mercaptan với monome (met)acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên tới 60 nguyên tử cacbon), trong đó tỷ lệ mol của mercaptan so với (met)acrylat nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20.

Phương án 19 là chế phẩm không chứa flo theo một phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 17, trong đó oligome này được điều chế bằng phản ứng oligome hóa của mercaptan với monome (met)acrylat chứa nhóm ure và nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên tới 60 nguyên tử cacbon), trong đó tỷ lệ mol của mercaptan so với (met)acrylat nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20.

Phương án 20 là chế phẩm không chứa flo theo một phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 19, trong đó chế phẩm này là thể phân tán trong nước tùy ý chứa một hoặc nhiều chất phụ gia được chọn từ chất hoạt động bề mặt, chất keo tụ, chất chống đông, chất nhũ hóa, và chất ổn định chống lại một hoặc nhiều vi sinh vật.

Phương án 21 là chế phẩm không chứa flo được điều chế bằng phản ứng của các thành phần bao gồm:

- (i) ít nhất một oligome được chức hóa;
- (ii) ít nhất một polyisoxyanat thom; và
- (iv) ít nhất một chất khóa oxim isoxyanat;

trong đó, oligome được chức hóa này có ít nhất một trong số các công thức sau đây:

$Y^1-[R^1-NH-C(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)-CH_2]_m-S-R^7-(T^1)_p$ (Công thức IV);

$Y^2-[R^3-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^4)CH_2]_m-S-R^8-(T^2)_p$ (Công thức V); hoặc

$Y^3-[R^5-X^2-C(O)NH-Q-NH-C(O)O-L^3-OC(O)C(R^6)CH_2]_m-S-R^9-(T^3)_p$ (Công thức VI);

trong đó:

Y^1 , Y^2 , và Y^3 độc lập là H hoặc gốc khơi mào;

R^1 , R^3 , và R^5 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (và theo một số phương án, lên tới 60 nguyên tử cacbon);

R^2 , R^4 , và R^6 độc lập là H hoặc CH_3 ;

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

X^1 và X^2 độc lập là O, S, -NH, hoặc -N(R^{10}), trong đó R^{10} là nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

Q là gốc isoxynat hóa trị hai;

mỗi m độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 20;

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;

T^1 , T^2 , và T^3 độc lập là -OH, -NH₂, hoặc -NH(R^{11}), trong đó R^{11} là H, nhóm hydrocacbon (theo một số phương án nhất định, nhóm alkyl) có 1 đến 10 nguyên tử cacbon;

mỗi p độc lập là 1 hoặc 2; và

S là lưu huỳnh.

Phương án 22 là phương pháp xử lý nền sợi bao gồm sử dụng cho nền sợi này chế phẩm theo một phương án bất kỳ trong số các phương án từ 1 đến 20 với lượng đủ để tạo ra khả năng không thấm nước cho nền sợi này (và theo một số phương án nhất định, khả năng không thấm nước lâu dài).

Phương án 23 là nền sợi được xử lý bằng phương pháp theo phương án 22.

Phương án 24 là nền sợi theo phương án 23 được chọn từ nhóm bao gồm vải dệt, da, thảm, giấy, và vải không dệt.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Mục đích và các ưu điểm của sáng chế sẽ được minh họa thêm bằng các ví dụ dưới đây, nhưng các nguyên liệu cụ thể và lượng của chúng được đưa ra trong các ví dụ này, cũng như các điều kiện và chi tiết khác, không được hiểu là làm giới hạn sáng chế. Các ví dụ này chỉ đơn thuần nhằm mục đích minh họa và không có nghĩa là làm giới hạn phạm vi của yêu cầu bảo hộ.

Danh mục nguyên liệu

Nguyên liệu	Mô tả	Nguồn
ODA	Octadexyl acrylat, monome	Sigma-Aldrich, Bỉ
2-mercaptoetanol	2-mercaptoetanol, chất chuyển mạch	Sigma-Aldrich, Bỉ
thioglyxerol	3-mercapto-1,2-propandiol, chất chuyển mạch	Sigma-Aldrich, Bỉ
ODMP	octadexyl 3-mercaptopropionat	Evans Chemetics LP, Teaneck, NJ
V-59	2,2'-Azobis(2-metylbutyronitril), chất khơi mào	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là "VAZO V-59" từ Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Đức
VAZO-67	Chất khơi mào gốc tự do azonitril	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là "VAZO-67" từ DuPont, Wilmington, DE
etylaxetat	etylaxetat, dung môi	Sigma-Aldrich, Bỉ
MIBK	metylisobutyl keton, dung môi	Sigma-Aldrich, Bỉ
toluen	toluen, dung môi	Sigma-Aldrich, Bỉ
BA	Rượu behenylic, chất phản ứng	Sigma-Aldrich, Bỉ
LA	Rượu laurylic, dodecanol, chất phản ứng	Sigma-Aldrich, Bỉ
SA, rượu stearylic	Rượu octadexylic, chất phản ứng	Sigma-Aldrich, Bỉ
SAm	Amin octadexyl, chất phản ứng	Sigma-Aldrich, Bỉ
Rượu guerbet 32	2-tetradexyloctadecanol (32), chất phản ứng	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là

		“ISOFOL 32” từ Sasol, Đức.
PAPI	Polymetylen Polyphenylisoxyanat độ nhớt thấp	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là “Voronate M 220” từ Dow Chemical, Hà Lan
DBTDL	Dibutyl-thiêc dilaurat, chất xúc tác	Sigma-Aldrich, Bỉ
AOI	isoxyanatoethylacrylat	Showa Denko, Nhật
MOI	isoxyanatoethylmetacrylat	Showa Denko, Nhật
MEKO	2-butanonoxim, chất khóa	Sigma-Aldrich, Bỉ
Armocare VGH-70	Chất nhũ hóa, bậc bốn dựa trên este	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là “Armocare VGH-70” từ Akzo Nobel, Stenungsund, Thụy Điển
Ethoquad C-12	Coco amin etoxylat bậc bốn, chất nhũ hóa	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là “Ethoquad C-12” từ Akzo Nobel, Stenungsund, Thụy Điển
Arquad 12-50	Dodexyl triemetyl amoni clorua	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là “Arquad 12-50” từ Akzo Nobel, Stenungsund, Thụy Điển
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
SI, stearyl isoxyanat	octadexyl isoxyanat	Sigma-Aldrich, Bỉ
BI, butyl isoxyanat	butyl isoxyanat	Sigma-Aldrich, Bỉ
HOEA	2-hydroxyetyl acrylat, monome	Sigma-Aldrich, Bỉ
HEMA	2-hydroxyetyl metacrylat, monome	Sigma-Aldrich, Bỉ
HOBA	4-hydroxybutyl acrylat, monome	Sigma-Aldrich, Bỉ
HOPA	3-hydroxypropyl acrylat, monome	Sigma-Aldrich, Bỉ
DDA	Dodexyl acrylat, lauryl acrylat	Sigma-Aldrich, Bỉ

Unilin 350	Rượu bậc một mạch thẳng, no hoàn toàn, mạch dài, với số lượng nhóm hydroxyl bằng 129, chất phản ứng.	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là “UNILIN 350” từ Baker Hughes, Pháp
MDI	4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat)	Sigma-Aldrich, Bỉ
TDI	2,4-toluen diisoxyanat	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là “Desmodur T-100 TDI” từ Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Đức
X-22-170A	Polydimetylsiloxan (PDMS) có nhóm carbinol ở một đầu, khối lượng tương đương 1806	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là “X-22-170A” từ Shin-Etsu, Nhật
X-22-170D	PDMS-diol, khối lượng tương đương 2240	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là “X-22-170D” từ Shin-Etsu, Nhật
KF-6001	PDMS diol, khối lượng tương đương 900	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là “KF-6001” từ Shin-Etsu, Nhật
IM-11	PDMS diol, khối lượng phân tử trung bình khối 1120	Có bán trên thị trường dưới tên thương mại là “IM-11” từ Wacker Chemie, Đức
M 200	Polymetylen polyphenyl isoxyanat (Cosmonate M 200).	Mitsui Chemicals Polyurethanes Inc, Tokuyo, Nhật
Vi sợi PES	Vải polyeste	Chyang Sheng Dyeing and Finishing Company Ltd., Đài Loan
Vi sợi PA	Vải polyamit, loại 6145	Sofinal NV, Bỉ
NTD	Taslan Dobby Nylon 115 g/m ² . Được nhà sản xuất ký hiệu theo đặc tính là 70D*160D/166T*83T. Được nhuộm và chuẩn bị để hoàn thiện	Trung Quốc
PPP	Poly Pongee Polyester. 84 g/m ² . Được nhà sản xuất ký hiệu theo đặc tính là 75D*75D/145T*90T	Trung Quốc

	Được nhuộm và chuẩn bị để hoàn thiện	
EG	Etylenglycol	Sigma-Aldrich, Bỉ
HAD	1,6-hexandiamin	Sigma-Aldrich, Bỉ
ODT	Octadecan thiol	Sigma-Aldrich, Bỉ
N100	DESMODUR N-100	Bayer AG, Đức

Phương pháp kiểm tra

Đánh giá phun sương (SR)

Đánh giá phun sương đối với nền được xử lý là giá trị biểu thị khả năng đẩy động học của nền được xử lý đối với nước tiếp xúc với nền được xử lý này. Khả năng đẩy được đo bằng phương pháp thử 22-1996, được công bố trong 2001 Sổ tay kỹ thuật của Hiệp hội các nhà hóa học và nhuộm màu vải Mỹ (American Association of Textile Chemists and Colorists - AATCC), và được thể hiện bằng thuật ngữ ‘đánh giá phun sương’ của nền thử nghiệm. Đánh giá phun sương thu được bằng cách phun 250 mililit (ml) nước lên nền từ độ cao 15 xentimet (cm). Mẫu thấm ướt được đánh giá bằng mắt thường sử dụng thang điểm từ 0 đến 100, trong đó 0 là ướt hoàn toàn và 100 nghĩa là không hề ướt. Đánh giá phun sương được xác định ở thời điểm ban đầu và sau khi vải được giặt 5, 10, hoặc 20 lần (lần lượt được ký hiệu là 5L, 10L hoặc 20L).

Quy trình giặt bao gồm bước đặt tấm nền được xử lý có kích thước 400 - 900 cm² vào máy giặt (Miele Novotronic T490) cùng với mẫu trống (1,9 kilogram (kg) vải 8 ounce (226,8g). Chất tẩy rửa thương mại (“Sapton”, của Henkel, Đức, 46 gam (g)) được bổ sung vào. Tấm nền và mẫu trống được giặt sử dụng chu trình giặt ngắn ở 40°C, sau đó là chu trình xả và quay ly tâm. Mẫu này không được sấy giữa các chu trình lặp lại. Sau số chu trình yêu cầu, các mẫu vải được sấy khô trong máy sấy quần áo Miele T-356, đặt ở chế độ ‘sấy bổ sung’ và là ở 180°C trong 3 giây. Các mẫu được để qua đêm ở nhiệt độ phòng trước khi đánh giá phun sương được kiểm tra.

Quá trình xử lý bằng quy trình “nhuộm cán”

Nền vải dệt được xử lý bằng cách ngâm nền này trong thể phân tán xử lý và khuấy cho đến khi nền bão hòa. Sau đó, nền đã bão hòa này được cho chạy qua máy cán

nhuộm/trực cán để loại bỏ thể phân tán thừa và thu được tỷ lệ phần trăm (%) hút ẩm (Wet Pick Up: WPU) (100% WPU nghĩa là sau quy trình này nền thấm hút thể phân tán xử lý với lượng bằng 100% khối lượng của chính nó trước khi sấy khô). Thực hiện bước sấy khô như được nêu trong các ví dụ.

Ví dụ

Điều chế monome uretan (met)acrylat

SI-HOEA được điều chế từ stearyl isoxyanat và 2-hydroxyethyl acrylat

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 295,5 g stearyl isoxyanat (SI) (1 mol) được trộn với 116 g 2-hydroxyethyl acrylat (HOEA) (1 mol). Ở nhiệt độ trong phòng, thu được dung dịch trong suốt. Phản ứng nhanh chóng bắt đầu sau khi bổ sung 5 giọt DBTDL, nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng tăng tự phát, và nguyên liệu không tan màu trắng bắt đầu tạo thành trong hỗn hợp. Nhiệt độ được nâng lên 80°C và phản ứng được tiếp tục trong 3 giờ ở 80°C. Sau giai đoạn này, quang phổ FTIR (hồng ngoại biến đổi Fourier) cho thấy tất cả NCO đều biến mất. Cấu trúc của nguyên liệu cuối cùng được xác nhận bằng NMR (cộng hưởng từ hạt nhân) là $C_{18}H_{37}NHC(O)OCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$, là công thức Ia. Ở nhiệt độ trong phòng, thu được nguyên liệu sáp rắn cứng, được ký hiệu là “SI-HOEA”.

SI-HEMA, SI-HOBA, SI-HOPA, SI-HEMA: được điều chế từ stearyl isoxyanat và hydroxyalkyl (met)acrylat

Với cùng một quy trình như đối với “SI-HOEA” stearyl isoxyanat được cho phản ứng với các (met)acrylat có chức hydroxy khác nhau: 2-hydroxyethyl metacrylat (tạo ra SI-HEMA, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là $C_{18}H_{37}NHC(O)OCH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ là công thức I trong đó R^1 là $-C_{18}H_{37}$, R^2 là $-CH_3$, L^1 là $-CH_2CH_2-$), 4-hydroxybutyl acrylat (tạo ra SI-HOBA, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là $C_{18}H_{37}NHC(O)O(CH_2)_4OC(O)CH=CH_2$, là công thức I trong đó R^1 là $C_{18}H_{37}$, R^2 là H, L^1 là $(CH_2)_4$), 3-hydroxypropyl acrylat (tạo ra SI-HOPA, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là $C_{18}H_{37}NHC(O)O(CH_2)_3OC(O)CH=CH_2$ là công thức I trong đó R^1 là $-C_{18}H_{37}$, R^2 là H, L^1 là $-(CH_2)_3-$).

BI-HOEA được điều chế từ butyl isoxyanat và 2-hydroxyetyl acrylat

Với cùng một quy trình như đối với “SI-HOEA,” butyl isoxyanat (BI) được cho phản ứng với 2-hydroxyetyl acrylat (tạo ra BI-HOEA, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ là công thức I trong đó R^1 là $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ -, R^2 là H, và L^1 là $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$).

SA-TDI-HOEA được điều chế từ rượu stearyllic, TDI và 2-hydroxyetyl acrylat

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 270,5 g rượu stearyllic (1 mol) được trộn với 174,2 g TDI (1 mol) và 374g etylaxetat (60% chất rắn). Nhiệt độ được tăng đến 40°C , hỗn hợp chuyển thành trong suốt, sự tỏa nhiệt tự phát đến 50°C diễn ra, và chất không tan được tạo thành. Hỗn hợp sản phẩm được giữ ở 45°C qua đêm và thu được chất không tan một phần (uretan isoxyanat). Sau đó, 116,1g 2-hydroxyetyl acrylat (1 mol) và 3 giọt DBTDL được bổ sung vào. Nhiệt độ được tăng đến nhiệt độ hồi lưu trong 6 giờ. Sau phản ứng này, phổ FTIR cho thấy NCO không có mặt trong hỗn hợp. Chất này được ký hiệu là “SA-TDI-HOEA,” cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức IIIa hoặc theo cách khác (cùng một cấu trúc) là công thức III trong đó X^2 là O, R^5 là $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, R^6 là H, L^3 là $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, và Q là gốc isoxyanat hóa trị hai của TDI (nghĩa là, $-\text{C}_7\text{H}_6-$).

BA-TDI-HOEA được điều chế từ rượu behenyllic, TDI và 2-hydroxyetyl acrylat

Cho 65,2 g (0,2mol) BA, 29,2 g (0,02mol) TDI, và 35 g etylaxetat vào trong bình cầu ba cổ dung tích 250mL trong khí quyển nitơ. Gia nhiệt hỗn hợp đến 60°C và cho phản ứng qua đêm trong 16 giờ. Sau đó, thêm 23,2 g (0,2 mol) HOEA và 1 giọt DBTDL và phản ứng được tiếp tục trong 5 giờ ở 80°C trong nitơ. Dung dịch trong suốt được tạo thành. Phân tích IR chỉ ra rằng tất cả các nhóm isoxyanat đều được phản ứng. Chất này được ký hiệu là “BA-TDI-HOEA,” cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức III trong đó X^2 là O, R^5 là $-\text{C}_{22}\text{H}_{45}$, R^6 là H, L^3 là $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, và Q là gốc isoxyanat hóa trị hai của TDI (nghĩa là, $-\text{C}_7\text{H}_6-$).

SA-AOI được điều chế từ rượu stearyllic (SA) và isoxyanato etylacrylat (AOI)

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 270,5g rượu stearyllic (1 mol) được trộn với 141,12g AOI (1 mol). Ở khoảng 60°C thu được dung dịch trong suốt,

và bổ sung 5 giọt DBTDL. Nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được tăng tự phát. Nhiệt độ được giữ ở 80°C và phản ứng được tiếp tục trong 3 giờ ở 80°C. Sau giai đoạn này, phổ FTIR cho thấy tất cả các NCO đều biến mất. Monome này được ký hiệu là “SA-AOI”, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức IIa hoặc theo cách khác (cùng một cấu trúc) công thức II trong đó X^1 là O, R^3 là $-C_{18}H_{37}$, R^4 là H, và L^2 là $-CH_2CH_2-$.

SA-MOI được điều chế từ rượu stearyllic (SA) và isoxyanatoethyl metacrylat (MOI)

Với cùng một quy trình được mô tả cho “SA-AOI”, rượu stearyllic được cho phản ứng với MOI. Monome này được ký hiệu là “SA-MOI”, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức II trong đó X^1 là O, R^3 là $-C_{18}H_{37}$, R^4 là $-CH_3$, và L^2 là $-CH_2CH_2-$.

BA-AOI được điều chế từ rượu behenyllic (BA) và isoxyanatoethyl acrylat (AOI)

Với cùng một quy trình được mô tả cho “SA-AOI”, rượu behenyllic được cho phản ứng với AOI. Monome này được ký hiệu là “BA-AOI”, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức II trong đó X^1 là O, R^3 là $-C_{22}H_{45}$, R^4 là H, và L^2 là $-CH_2CH_2-$.

Điều chế oligome (met)acrylat được chức hóa

(ODA)₁₂

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 324g (1 mol) monome octadexyl acrylat được trộn với 6,5g (1/12 mol) 2-mercaptoetanol, 110g etylaxetat, và 0,8g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, và sự tỏa nhiệt nhìn thấy được rõ ràng được quan sát thấy, phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 0,8g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat với MW lý thuyết là 3966, cấu trúc này được xác nhận bằng NMR là trung bình của oligome 12 đơn vị của ODA. (ODA)₁₂ là oligome được gắn mũ hydroxy ở một đầu chứa trung bình 12 đơn vị lặp của octadexylacrylat ($Y^1-(ODA)_{12}-S-CH_2CH_2-OH$, trong đó Y^1 là gốc của chất khơi mào V-59).

(SI-HOEA)₈

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 411,5 g (1 mol) monome SI- HOEA được trộn với 9,75 g (1/8 mol) 2-mercaptoetanol, 140 g etylaxetat, và 1 g

chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, sự tỏa nhiệt nhìn thấy được rõ ràng được quan sát thấy và phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 1 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat với phân tử lượng lý thuyết (MW) là 3370, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức IVa trong đó m có giá trị trung bình là 8 và Y¹ là gốc của chất khơi mào V-59.

(SI-HOEA)₄

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 411,5 g (1 mol) monome SI- HOEA được trộn với 19,5g (1/4 mol) 2-mercaptoetanol, 143,6 g etylaxetat, và 1g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, sự tỏa nhiệt nhìn thấy được rõ ràng được quan sát thấy và phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 1 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat với phân tử lượng lý thuyết (MW) là 1724, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức IVa trong đó m có giá trị trung bình là 4 và Y¹ là gốc của chất khơi mào V-59.

(SI-HOEA)₆

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 411,5 g (1 mol) monome SI- HOEA được trộn với 13 g (1/6 mol) 2-mercaptoetanol, 141,5 g etylaxetat, và 1g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, sự tỏa nhiệt nhìn thấy được rõ ràng được quan sát thấy và phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 1 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat với phân tử lượng lý thuyết (MW) là 2547, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức IVa trong đó m có giá trị trung bình là 6 và Y¹ là gốc của chất khơi mào V-59.

(SI-HOEA)₁₂

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 411,5 g (1 mol) monome SI- HOEA được trộn với 6,5 g (1/12 mol) 2-mercaptoetanol, 139,3 g etylaxetat, và 1 g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, sự tỏa nhiệt nhìn thấy được rõ ràng được quan sát thấy và phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 1 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat với phân tử lượng lý thuyết (MW) là 5016, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức IVa trong đó m có giá trị trung bình là 12 và Y¹ là gốc của chất khơi mào V-59.

(SI-HOBA)₈

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 439,7 g (1 mol) monome SI- HOBA được trộn với 9,75 g (1/8 mol) 2-mercaptoetanol, 149,8 g etylaxetat, và 1 g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, sự tỏa nhiệt nhìn thấy được rõ ràng được quan sát thấy và phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 1 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat với phân tử lượng lý thuyết (MW) là 3596, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức IV trong đó m có giá trị trung bình là 8, R¹ là -C₁₈H₃₇, R² là H, R⁷ là -CH₂CH₂-, T¹ là -OH, p là 1, L¹ là -CH₂CH₂CH₂CH₂-, và Y¹ là gốc của chất khơi mào V-59.

(SI-HOPA)₈

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 425,6 g (1 mol) monome SI-HOPA được trộn với 9,75 g (1/8 mol) 2-mercaptoetanol, 145,1 g etylaxetat, và 1 g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, sự tỏa nhiệt nhìn thấy được rõ ràng được quan sát thấy và phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 1 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat với phân tử lượng lý thuyết (MW) là 3483, cấu

trúc được xác nhận bằng NMR là công thức IV trong đó m có giá trị trung bình là 8, R¹ là -C₁₈H₃₇, R² là H, R⁷ là -CH₂CH₂-, T¹ là -OH, p là 1, L¹ là -CH₂CH₂CH₂-, và Y¹ là gốc của chất khơi mào V-59.

(SI-HOEMA)₈

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 425,6g (1 mol) monome SI-HOEMA được trộn với 9,75 g (1/8 mol) 2-mercaptoetanol, 145,1 g etylaxetat, và 1 g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, sự tỏa nhiệt nhìn thấy được rõ ràng được quan sát thấy và phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 1 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat với phân tử lượng lý thuyết (MW) là 3483, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức IV trong đó m có giá trị trung bình là 8, R¹ là -C₁₈H₃₇, R² là -CH₃, R₇ là -CH₂CH₂-, T¹ là -OH, p là 1, L¹ là -CH₂CH₂-, và Y¹ là gốc của chất khơi mào V-59.

(SA-AOI)₈

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 411,6 g (1 mol) monome SA-AOI được trộn với 9,75 g (1/8 mol) 2-mercaptoetanol, 140,5 g etylaxetat, và 1 g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, sự tỏa nhiệt nhìn thấy được rõ ràng được quan sát thấy và phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 1 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat với phân tử lượng lý thuyết (MW) là 3371, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức Va trong đó m có giá trị trung bình là 8 và Y² là gốc của chất khơi mào V-59.

(SA-AOI)₁₂

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 411,5 g (1 mol) monome SI-AOI được trộn với 6,5 g (1/12 mol) 2-mercaptoetanol, 139,3 g etylaxetat, và 1 g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, sự tỏa nhiệt nhìn thấy

được rõ ràng được quan sát thấy và phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 1 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng, chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat với phân tử lượng lý thuyết (MW) là 5016, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức Va trong đó m có giá trị trung bình là 12 và Y¹ là gốc của chất khơi mào V-59.

Chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat với phân tử lượng lý thuyết (MW) là 5016, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức Va trong đó m có giá trị trung bình là 12 và Y¹ là gốc của chất khơi mào V-59.

(SA-AOI/LA-AOI 80/20)₁₂

Đặt 395g SA-AOI (0,96mol), 78 g LA-AOI (0,24mol), 150 g etylaxetat, và 7,8 g 2-mercaptoetanol (0,1mol) và 0,8g chất khơi mào VAZO-67 vào bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít. Hỗn hợp được khử khí bằng cách sử dụng máy hút chân không và áp suất nitơ. Hỗn hợp được làm ấm đến khoảng 70°C; sự tỏa nhiệt mãnh liệt được quan sát thấy đưa nhiệt độ lên đến 86°C. Hỗn hợp được cho phản ứng trong 3 giờ ở 86°C trong khí quyển nitơ. Sau đó, bổ sung 0,2g VAZO-67 và phản ứng được tiếp tục ở 86°C trong 16 giờ. Dung dịch trong suốt thu được chứa oligome được bổ sung nhóm chức hydroxy có công thức V trong đó m có giá trị trung bình là 12, R³ đối với 80% theo mol là C₁₈H₃₇ và đối với 20% theo mol là C₁₂H₂₅, X¹ là O, L² là -CH₂CH₂-, R⁴ là H, R⁸ là -CH₂CH₂-, T² là -OH, p là 1, và Y² là gốc của chất khơi mào VAZO-67.

(SA-AOI/DDA 80/20)₁₂

Đặt 395g SA-AOI (0,96mol), 58 g DDA (0,24mol), 150 g etylaxetat, và 7,8 g 2-mercaptoetanol (0,1mol) và 0,8g chất khơi mào VAZO-67 vào bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít. Hỗn hợp được khử khí bằng cách sử dụng máy hút chân không và áp suất nitơ. Hỗn hợp được làm ấm đến khoảng 70°C; sự tỏa nhiệt mãnh liệt được quan sát thấy đưa nhiệt độ lên đến 86°C. Hỗn hợp được cho phản ứng trong 3 giờ ở 86°C trong khí quyển nitơ. Sau đó, thêm 0,2g VAZO-67 và phản ứng được tiếp tục ở 86°C trong 16 giờ. Dung dịch trong suốt thu được chứa oligome phản ứng với isoxyanat bao gồm 12 đơn vị lặp.

SI-HOEA/HOEA/octylmercaptan (9/1/1)

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 500mL, cho vào 70,8g SI (0,24 mol), 35g etylaxetat, và 1 giọt chất xúc tác DBTDL. Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt lên đến 80°C trong 5 giờ trong khí quyển nitơ. Dung dịch trong suốt chứa monome SI-HOEA được tạo thành. Phân tích IR chỉ ra rằng toàn bộ isoxyanat đều đã phản ứng. Sau đó, thêm 3,2g HOEA (0,0266mol), 3,9g octylmercaptan (0,0266mol) và 0,2g VAZO-67 ở 70°C. Phản ứng tỏa nhiệt được quan sát thấy và nhiệt độ tăng đến khoảng 87°C. Sau 3 giờ, bổ sung thêm 0,05g VAZO-67 và phản ứng được tiếp tục trong 16 giờ ở 85°C. Dung dịch trong suốt thu được chứa oligome phản ứng với isoxyanat bao gồm 9 đơn vị lặp.

(SA-MOI)₈

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 425 g (1 mol) monome SA-MOI được trộn với 9,75 g (1/8 mol) 2-mercaptoetanol, 144,9 g etylaxetat, và 1 g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, sự tỏa nhiệt nhìn thấy được rõ ràng được quan sát thấy và phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 1 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat có phân tử lượng lý thuyết (MW) là 3483, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức V trong đó X¹ là O, R³ là -C₁₈H₃₇, R⁴ là -CH₃, R⁸ là -CH₂CH₂-, L² là -CH₂CH₂-, T² là -OH, p là 1, m có giá trị trung bình là 8, và Y² là gốc của chất khơi mào V-59.

(BI-HOEA)₈

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 215 g (1 mol) monome BI-HOEA được trộn với 9,75 g (1/8 mol) 2-mercaptoetanol, 74,9 g etylaxetat, và 0,5 g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, sự tỏa nhiệt nhìn thấy được rõ ràng được quan sát thấy và phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 0,5 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng chất sáp rắn màu trắng

thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat có phân tử lượng lý thuyết (MW) là 1798, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức IV trong đó m có giá trị trung bình là 8, R¹ là CH₃CH₂CH₂CH₂-, R² là H, R⁷ là -CH₂CH₂-, T¹ là -OH, p là 1, L¹ là -CH₂CH₂-, và Y¹ là gốc của chất khơi mào V-59.

(SA-TDI-HOEA)₈

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, 560,8 g (1 mol) monome SA-TDI-HOEA được trộn với 9,75 g (1/8 mol) 2-mercaptoetanol, 190 g etylaxetat, và 1 g chất khơi mào V-59. Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu, sự tỏa nhiệt nhìn thấy được rõ ràng được quan sát thấy và phản ứng được tiếp tục trong 2 giờ ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, thêm 1 g V-59 được bổ sung vào và phản ứng được tiếp tục ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm. Khi được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng chất sáp rắn màu trắng thu được ở 75% chất rắn trong etylaxetat có phân tử lượng lý thuyết (MW) là 4564, cấu trúc được xác nhận bằng NMR là công thức VIa trong đó C₇H₆ là gốc isoxyanat hóa trị hai của TDI và Y³ là gốc của chất khơi mào V-59.

(BA-TDI-HOEA)₁₂

Bằng cách sử dụng cùng một quy trình như đối với (SA-TDI-HOEA)₈, (BA-TDI-HOEA)₁₂ được tạo ra. (BA-TDI-HOEA)₁₂ là oligome phản ứng được tạo thành từ phản ứng giữa 12 mol BA-TDI-HOEA với 1 mol 2-mercaptoetanol và tương ứng với công thức V trong đó Y³ là gốc của chất khơi mào V-59, R³ là -C₂₂H₄₅, X¹ là O, L² là -CH₂CH₂-, R⁴ là H, R⁸ là -CH₂CH₂-, T² là -OH, và p là 1.

Điều chế các uretan bị khóa

Điều chế (SI-HOEA)₈/SA/PAPI/MEKO (0,1/0,2/1/0,7)

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 500mL, 46,12 g oligome (SI-HOEA)₈ (MW 3370) 75% trong etylaxetat, 5,55g rượu stearyllic (MW 270,5), 13,96 g PAPI (EW 136) và 78,5 g etylaxetat được trộn và được cho phản ứng qua đêm ở nhiệt độ hồi lưu. Sau đó, 5,9 g MEKO (MW 82,12) được bổ sung trong lúc khuấy, và hỗn hợp được làm nguội. Quy trình này tạo ra dung dịch uretan acrylat 40% chất rắn.

Sau đó 150g dung dịch đã điều chế trên đây được phân tán trong nước bằng cách trộn nó ở 60°C với pha nước, bao gồm 154g nước khử ion (DI), 1,6g Ethoquad C-12, 3,6g Tergitol TMN-6, và 1,8g Tergitol 15-S-30. Sau đó, hỗn hợp sơ chế này được nghiền bằng sóng siêu âm bằng máy siêu âm ‘Branson Sonifier’ trong 6 phút (min) ở thiết lập tối đa. Sau đó, etylaxetat được loại bỏ bằng cách chưng cất chân không để tạo ra dịch phân tán ổn định không chứa dung môi được pha loãng đến 30% chất rắn bằng nước khử ion (nước DI). Chất được ký hiệu là (SI-HOEA)₈/SA/PAPI/MEKO (0,1/0,2/1/0,7) trong đó các số trong dấu ngoặc chỉ số mol tương đối của 4 chất phản ứng được xác định bằng các từ viết tắt đã nêu ở trên. Chất này là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 8 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 8 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon, SI-HOEA;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu stearyllic, SA; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Với chính xác cùng một quy trình, tất cả các hợp chất của bảng 1 được điều chế với khối lượng được điều chỉnh theo MW của oligome.

Ví dụ so sánh A (CE A) và ví dụ 1-7

Các dịch phân tán polyme được sử dụng cho vải đi mưa và vải cũ thông qua “quy trình xử lý nhờ quá trình cán nhuộm” thường được sử dụng trong công nghiệp dệt. Trước khi sử dụng cho vải, dịch phân tán polyme 30% chất rắn được pha loãng bằng nước DI ở nồng độ 20g/lít. Vải polyeste màu ghi sẫm và vi sợi polyamit màu ghi được xử lý bằng các bể ngâm này (“mức ngâm ướt” WPU xem bảng 1). Sau khi sử dụng dung dịch xử lý, vải được sấy khô và hóa cứng trong 2 phút ở 150°C và được xử lý thích hợp qua đêm ở nhiệt độ trong phòng trước khi làm thử nghiệm. Vải được thử nghiệm về các tính chất đẩy nước động học của chúng thông qua thử nghiệm “đánh giá phun sương (SR)” ban đầu và sau nhiều lần giặt khác nhau.

Ví dụ so sánh A là (BI-HOEA)₈/SA/PAPI/MEKO (0,1/0,2/1/0,7) được điều chế dưới dạng (SI-HOEA)₈/SA/PAPI/MEKO (0,1/0,2/1/0,7) nhưng sử dụng nhóm butyl

ngắn hơn thay cho nhóm stearyl dài hơn. Tất cả các ví dụ 1-7 trong bảng 1 đều sử dụng cùng tỷ lệ mol tương đối 0,1/0,2/1/0,7 của các chất phản ứng tương ứng (oligome/SA/PAPI/MEKO) nhưng sử dụng, lần lượt, (SI-HOEA)₈, (SI-HOBA)₈, (SI-HOPA)₈, (SI-HOEMA)₈, (SA-TDI-HOEA)₈, (SA-AOI)₈, (SA-MOI)₈ làm oligome.

Bảng 1: Đánh giá phun sương

Ví dụ	PES (100% WPU) ban đầu	PA (93% WPU) ban đầu	PES 10LD	PA 10LD	PES 20LD	PA 20LD
CE A	70	70	0	0	NT	NT
EX1	100	100	100	100	100	100
EX2	100	100	100	100	100	100
EX3	100	100	80	100	70	100
EX4	100	100	90	100	90	100
EX5	100	100	85	90	75	70
EX6	100	100	100	100	100	90
EX7	100	100	100	100	90	80

Ví dụ so sánh B và C (CE B, CE C) và ví dụ 8

Ví dụ so sánh B là dịch phân tán gốc nước của chất so sánh được tạo ra theo ví dụ 1 của JP 2010/132844 và dựa trên behenyl acrylat. Behenyl acrylat (21,08g/55,47mmol), thioglyxerol (1,00g/9,25mmol) và V-59 (0,11g trong 33,12g MEK) được đặt trong ống thủy tinh 100mL. Ống tiêm thủy tinh được bịt kín và đặt vào máy ủ ở 65°C trong 24 giờ để tạo ra tỷ lệ mol 6:1 của behenyl acrylat so với thioglyxerol. Sau đó các thành phần đã phản ứng được đặt vào một ống thủy tinh 100mL khác với 0,03 DBTDL trong 2,94g MEK và 44,74g M-200.

Ống thủy tinh được bịt kín trong môi trường khí nitơ và được cho phản ứng trong máy ủ ở 70°C trong 2 giờ. Sau đó, ống thủy tinh được mở ra, thêm 1,29g MEKO, ống thủy tinh được bịt kín lại trong môi trường khí nitơ và được đặt trở lại vào máy ủ ở 70°C trong 21 giờ. FT-IR xác nhận rằng đỉnh NCO đã biến mất.

Ví dụ so sánh C là ví dụ so sánh được thực hiện theo cách giống như ví dụ so sánh B nhưng dựa trên octadexyl acrylat thay cho behenyl acrylat. Ví dụ 8 được thực hiện theo cách giống như ví dụ so sánh B, nhưng dựa trên SI-HOEA thay cho behenyl acrylat. Ví dụ so sánh B và C và ví dụ 8 được phân tán trong nước và được sử dụng cho vải dệt với cùng một quy trình như được sử dụng cho ví dụ 1 đến 7.

Ví dụ 8 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 6 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol thioglyxerol và 6 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon, SI-HOEA;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Bảng 2: Đánh giá phun sương

Ví dụ	PES (100% WPU) ban đầu	PA (93% WPU) ban đầu
CE B	70	70
CE C	70	70
EX8	100	100

Ví dụ 9-16

Ví dụ 9 được thực hiện mà không có nhóm khóa MEKO (SI-HOEA)8/SA/PAPI (0,5/0,5/1). Ví dụ 9 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 8 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 8 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon, SI-HOEA;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI; và
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu stearyllic, SA.

Ví dụ 10 đến 16 đều được thực hiện bằng cùng quy trình để điều chế các oligome, dung dịch uretan và dịch phân tán như được nêu ở trên. Việc sử dụng cho vải dệt cũng

được thực hiện như được mô tả trong các ví dụ trước. Ví dụ 10 được thực hiện mà không sử dụng rượu stearyllic: (SI-HOEA)₁₂ /PAPI/MEKO (0.2/1/0.8).

Ví dụ 10 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon, SI-HOEA;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 11 đến 14 được thực hiện với rượu oligome có chiều dài mạch khác nhau ($n = 4, 6, 8, 12$) và các tỷ lệ khối lượng gần như giống nhau (oligome/ SA/PAPI/MEKO có tỷ lệ 0,66/0,07/0,20/0,08), với tỷ lệ mol lần lượt là (0,25/0,15/1/0,6), (0,18/0,17/1/0,65), (0,15/0,2/1/0,65), (0,1/0,2/1/0,7).

Ví dụ 15 và 16 được thực hiện với các monome uretan (met)acrylat thu được từ rượu stearyllic.

Ví dụ 11 đến 14 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, lần lượt có 4, 6, 8, và 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 4, 6, 8, và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon, SI-HOEA;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu stearyllic, SA; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Bảng 3: Đánh giá phun sương

Ví dụ	PES (100% WPU) ban đầu	PA (93% WPU) ban đầu	PES 10LD	PA 10LD	PES 20LD	PA 20LD
EX 9	100	100	80	70	70	50
EX10	100	100	100	100	100	100

EX11	100	100	100	100	100	80
EX12	100	100	100	100	100	90
EX13	100	100	100	100	100	100
EX14	100	100	100	100	100	100
EX15	100	100	100	100	90	80
EX16	100	100	100	100	100	90

Ví dụ so sánh D-G và ví dụ 17

Ví dụ 17 (SI-HOEA)₁₂/SA/PAPI/MEKO (0,1/0,2/1/0,7) được thực hiện với quy trình giống như để điều chế oligome, dung dịch uretan, và dịch phân tán như được nêu ở trên. Ví dụ 17 và Ví dụ so sánh D-G được sử dụng cho vải dệt với phương pháp giống như được sử dụng cho các ví dụ trước đó. Ví dụ so sánh D là vật liệu không thấm nước, chứa hóa chất flo có bán trên thị trường của 3M, St.Paul, MN như được mô tả trong công bố đơn quốc tế số WO 2013/162704, Ví dụ 1. Ví dụ so sánh E và F là vật liệu không thấm nước không chứa flo có bán trên thị trường cạnh tranh được bán dưới tên thương mại lần lượt là “PHOBOL RSH và “PHOBOTEX RHW”, của Huntsman Textile Effects, Singapo. Ví dụ so sánh G là sản phẩm không chứa flo đã có trên thị trường cho các lớp phủ không thấm nước có độ bền cao được bán dưới tên thương mại là “FREEPEL 1225” của Emerald Performance Materials, Cuyahoga Falls, OH. Các kết quả này rõ ràng cho thấy rằng vật liệu theo sáng chế tốt hơn vật liệu không thấm nước không chứa flo có bán trên thị trường, và thậm chí là tốt hơn vật liệu chứa hóa chất flo đã biết trong lĩnh vực.

Bảng 4: Đánh giá phun sương

Ví dụ	PES (100% WPU) ban đầu	PA (93% WPU) ban đầu	PES 10LD	PA 10LD	PES 20LD	PA 20LD
CE D	100	100	80	50	80	50
CE E	100	100	70	0	0	0
CE F	100	100	0	0	0	0
CE G	100	100	50	0	0	0
EX17	100	100	100	100	100	100

Ví dụ 18-19 Điều chế uretan bị khóa bằng hydrocacbon mạch dài

Quy trình tổng hợp UNILIN 350-AOI:

Trong bình cầu ba cổ 250mL, lắp thiết bị khuấy, thiết bị làm lạnh, nhiệt kế và vỏ gia nhiệt, đặt 86,8g (0,2mol) rượu UNILIN 350, 28,2g (0,2mol) AOI, 40g etylaxetat, và 1 giọt chất xúc tác DBTDL. Gia nhiệt phản ứng lên đến 80°C trong 5 giờ trong khí quyển nitơ. IR chỉ ra rằng tất cả các nhóm isoxyanat đã phản ứng. Thu được dung dịch trong suốt ở nhiệt độ 80°C.

Quy trình tổng hợp (UNILIN 350-AOI)₁₀:

Trong bình cầu ba cổ 250mL lắp thiết bị khuấy, thiết bị làm lạnh, nhiệt kế và vỏ gia nhiệt, đặt 115g (0,2mol) “UNILIN 350-AOI” đã được điều chế như trên, 1,6g (0,02mol) 2-mercaptoetanol, 50g toluen, và 0,15g chất khơi mào VAZO-67. Hỗn hợp được khử khí 3 lần bằng cách sử dụng chân không và áp suất nitơ và sau đó được gia nhiệt đến 75°C trong môi trường nitơ. Hỗn hợp tỏa nhiệt đến khoảng 102°C và tiếp tục phản ứng trong khoảng 3 giờ ở nhiệt độ 85°C. Sau đó, bổ sung 0,05g VAZO-67 vào và tiếp tục phản ứng trong 16 giờ ở nhiệt độ 85°C. Thu được dung dịch trong suốt chứa oligome phản ứng với isoxyanat chứa 10 đơn vị lặp.

Ví dụ 18. Quy trình tổng hợp (UNILIN 350-AOI)₁₀/SA/PAPI/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Trong bình cầu ba cổ 500mL lắp thiết bị khuấy, thiết bị làm lạnh, nhiệt kế, và vỏ gia nhiệt, đặt dung dịch toluen chứa oligome (UNILIN 350-AOI)₁₀ đã được điều chế như trên. Toàn bộ toluen được hút ra bằng cách sử dụng máy hút chân không ở nhiệt độ 80°C. Sau đó, bổ sung 120g MIBK cũng như 5,4g (0,02mol) SA vào. Làm ấm hỗn hợp lên đến khoảng 70°C trong môi trường nitơ sau đó bổ sung 13,6g (0,1 đương lượng) PAPI và 1 giọt chất xúc tác DBTDL. Gia nhiệt hỗn hợp lên đến 85°C. Cho dung dịch trong suốt phản ứng trong 16 giờ. Sau đó, bổ sung 5,2g (0,06mol) MEKO vào và tiếp tục phản ứng trong 3 giờ ở nhiệt độ 85°C. Thu được dung dịch trong màu hổ phách. Phân tích IR chỉ ra rằng toàn bộ isoxyanat đều đã phản ứng. Nguyên liệu trong Ví dụ 18 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 10 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome

acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có khoảng 30 nguyên tử cacbon;

- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu stearyllic, SA; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 19. (UNILIN 350-AOI)₁₀/BA/PAPI/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Ví dụ 19 được điều chế bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 18, nhưng sử dụng rượu behenyllic (BA) thay cho rượu stearyllic (SA). Nguyên liệu trong Ví dụ 19 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 10 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 10 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có khoảng 30 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu behenyllic, BA; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Việc xử lý vải dệt được thực hiện theo quy trình “Quy trình xử lý bằng quá trình cán nhuộm” và “Đánh giá phun sương (SR)” với các khác biệt sau: bể xử lý chứa axit axetic 0,1% và isopropanol 1%; hóa cứng sau xử lý là 2 phút ở nhiệt độ 175°C; và vải được giặt ở nhiệt độ 40°C và là ở nhiệt độ 180°C trong 3 giây.

Bảng 5: Đánh giá phun sương (mức thêm vào là SOF 0,6% (chất rắn trên vải))

Ví dụ	PES (76,4% WPU) ban đầu	PA (74,9% WPU) ban đầu	PES 10LD	PA 10LD	PES 20LD	PA 20LD
EX18	100	100	80	80	85	80
EX19	100	100	90	80	90	80

Ví dụ 20. Tổng hợp (SA-AOI)₁₂/SA/PAPI/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Trong bình ba cổ 250mL lắp thiết bị khuấy, vỏ gia nhiệt, thiết bị làm lạnh và nhiệt kế, đặt 54g (0,2mol) SA, 28,2g AOI (0,2mol), 35g etylaxetat, và 1 giọt DBTDL. Hỗn hợp phản ứng được cho phản ứng trong 5 giờ ở nhiệt độ 85°C trong khí quyển nitơ. Kiểm tra IR cho thấy toàn bộ isoxyanat đã phản ứng. Làm nguội hỗn hợp xuống 60°C và bổ sung 1,3g 2-mercaptoetanol (0,017mol), và 0,2g VAZO-67 vào. Khử khí hỗn hợp 3 lần bằng cách sử dụng máy hút chân không và nitơ và sau đó gia nhiệt lên đến khoảng 70°C. Xảy ra sự tỏa nhiệt mạnh lên đến 88°C. Tiếp tục phản ứng trong 3 giờ ở nhiệt độ 85°C trong môi trường nitơ. Sau đó, bổ sung 0,06g VAZO-67 vào và tiếp tục phản ứng trong 16 giờ. Thu được dung dịch trong suốt chứa oligome được bổ sung nhóm chức hydroxyl. Pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng cách sử dụng 60g etylaxetat và làm nguội xuống 60°C trong môi trường nitơ. Sau đó, bổ sung 7g (0,051 đương lượng) PAPI vào và cho phản ứng trong 16 giờ ở nhiệt độ 85°C. Bước cuối cùng là bổ sung 3g MEKO (0,034mol) vào và cho phản ứng trong 2 giờ ở nhiệt độ 82°C. Phân tích IR chỉ ra rằng toàn bộ isoxyanat đã phản ứng hoàn toàn. Thu được dung dịch trong có màu nâu hổ phách ở nhiệt độ 82°C.

Nguyên liệu trong Ví dụ 20 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu stearyllic, SA; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 21. (BA-AOI)₁₂/BA/PAPI/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Ví dụ 21 được điều chế bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 20, nhưng sử dụng rượu behenyllic (BA) thay cho rượu stearyllic (SA). Nguyên liệu trong Ví dụ 21 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 22 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu behenyllic, BA; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 22. (SA-MOI)₁₂/SA/PAPI/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Ví dụ 22 được điều chế bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 20, nhưng sử dụng MOI thay cho AOI. Nguyên liệu trong Ví dụ 22 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome metacrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu stearyllic, SA; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 23. (SAm-MOI)₁₂/SAm/PAPI/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Ví dụ 23 được điều chế bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 20, nhưng sử dụng MOI thay cho AOI, và octadexylamin (SAm) thay cho rượu stearyllic (SA) Nguyên liệu trong Ví dụ 23 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome metacrylat chứa nhóm ure và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, stearyl amin, SAm; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 24. (rượu Guerbet 32-AOI)₁₂/rượu Guerbet 32/PAPI/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Ví dụ 24 được điều chế bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 20, nhưng sử dụng rượu Guerbet 32 thay cho rượu stearyllic (SA). Nguyên liệu trong Ví dụ 24 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 32 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu Guerbet 32; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 25. Quy trình tổng hợp (SA-AOI)₁₂/EG/PAPI/MEKO (0,6/0,3/3/1,8)

Ví dụ 25 được điều chế bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 20, nhưng sử dụng etylenglycol (EG) thay cho rượu stearyllic (SA). Nguyên liệu trong Ví dụ 25 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat hóa trị hai, etylenglycol, EG; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 26. (SA-AOI)₁₂/HAD/PAPI/MEKO (0,6/0,3/3/1,8)

Ví dụ 26 được điều chế bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 20, nhưng sử dụng 1,6 hexandiamin (HAD) thay cho rượu stearyllic (SA). Nguyên liệu trong Ví dụ 26 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;

- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat hóa trị hai, 1,6 hexandiamin, HAD; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 27. (SA-AOI)₁₂/ODT/PAPI/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Ví dụ 27 được điều chế bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 20, nhưng sử dụng octadecanthiol (ODT) thay cho rượu stearyllic (SA). Nguyên liệu trong Ví dụ 27 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, octadecanthiol, ODT; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 28. (SI-HOEA)₁₂/BA/N-100/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Ví dụ 28 được điều chế bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 17, nhưng sử dụng N100 thay cho PAPI và sử dụng rượu behenyllic (BA) thay cho rượu stearyllic (SA). Nguyên liệu trong Ví dụ 28 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, N100;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu behenyllic, BA; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 29. (SA-AOI/LA-AOI 80/20)₁₂/SA/PAPI/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Ví dụ 29 được thực hiện bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 20. Nguyên liệu trong Ví dụ 29 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol hỗn hợp của các monome acrylat chứa 80% là monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu stearyllic, SA; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 30. (SA-AOI/DDA)₁₂/SA/PAPI/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Ví dụ 30 được thực hiện bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 20. Nguyên liệu trong Ví dụ 30 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol hỗn hợp của các monome acrylat chứa 80% là monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu stearyllic, SA; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 31. (SI-HOEA/HOEA/octylmercaptan 9/1/1)/BA/PAPI/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Ví dụ 31 được thực hiện bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 20. Nguyên liệu trong Ví dụ 31 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, chứa 10 đơn vị lặp được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc giữa 1 mol octylmercaptan, 1 mol hydroxyetyl acrylat và 9 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng monome, rượu stearyllic, SA; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Quy trình nhũ hóa trong ví dụ 20-31

Trong bình ba cổ 1000mL, lắp thiết bị khuấy, vỏ gia nhiệt, nhiệt kế và thiết bị làm lạnh, đặt 200g hỗn hợp phản ứng chứa etyl axetat 50% chất rắn. Gia nhiệt hỗn hợp lên đến 70°C và trộn cho đến khi thu được dung dịch trong suốt trong etyl axetat. Trong cốc có mỏ 1000mL, đặt 3g Tergitol 15-S-30, 6g Tergitol TMN-6, 3,7g Armocare VGH-70, và 400g nước DI. Hỗn hợp này được làm ấm đến khoảng 70°C và sau đó được bổ sung trong điều kiện khuấy mạnh vào dung dịch hữu cơ nêu trên trong bình ba cổ 1000mL. Thu được tiền nhũ tương ở nhiệt độ 70°C. Tiền nhũ tương này được đi 3 lần qua thiết bị đồng nhất 2 bước Manton-Gaulin được gia nhiệt trước ở áp suất 300 bar (30 MPa). Dung môi được hút ra ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 45 đến 50°C và chân không bằng khoảng từ 20-30 mm Hg. Dịch phân tán ổn định ở khoảng 20% chất rắn trong nước được tạo thành. Cỡ hạt bằng 120-180 nm.

Xử lý vải dệt trong Ví dụ 20-31

Việc xử lý vải dệt trong các Ví dụ 20-31 được thực hiện theo quy trình “Quy trình xử lý bằng quá trình nhuộm cán” và “Đánh giá phun sương (SR)” với các khác biệt sau: bể xử lý chứa axit axetic 0,1% và isopropanol 1%; hóa cứng sau xử lý là 2 phút ở nhiệt độ 175°C; và vải được giặt ở nhiệt độ 40°C và là ở nhiệt độ 180°C trong 3 giây.

Bảng 6: Đánh giá phun sương SOF 0,6%; hóa cứng 2 phút 175°C

Ví dụ	PES (76,4% WPU) ban đầu	PA (74,9% WPU) ban đầu	PES 10LD	PA 10LD	PES 20LD	PA 20LD
EX20	100	100	90	80	90	70
EX21	100	100	90	80	85	80
EX22	100	100	80	80	80	80
EX23	100	100	80	80	80	80
EX24	90	80	80	80	70	70
EX25	100	100	90	90	90	85
EX26	100	100	90	80	90	80
EX27	100	100	80	80	80	80
EX28	100	100	90	85	80	80
EX29	100	100	90	80	85	80
EX30	100	100	80	80	70	70

EX31	100	100	90	90	85	80
------	-----	-----	----	----	----	----

Ví dụ 32-38 Các phân đoạn chứa polydimethylsiloxan (PDMS) chứa uretan bị khóa

Ví dụ 32. Quy trình tổng hợp (SA-AOI)₁₂/IM-11/PAPI/MEKO (0,6/0,3/3/1,8)

Trong bình ba cổ 250mL lắp thiết bị khuấy, vỏ gia nhiệt, thiết bị làm lạnh và nhiệt kế, đặt 54g (0,2mol) SA, 28,2g AOI (0,2mol), 35g etylaxetat, và 1 giọt DBTDL. Hỗn hợp phản ứng được cho phản ứng trong 5 giờ ở nhiệt độ 85°C trong khí quyển nitơ. Kiểm tra IR cho thấy toàn bộ isoxyanat đã phản ứng. Làm nguội hỗn hợp xuống 60°C và bổ sung 1,3g 2-mercaptoetanol (0,017mol) và 0,2g VAZO-67 vào. Khử khí hỗn hợp 3 lần bằng cách sử dụng máy hút chân không và nitơ và sau đó gia nhiệt đến khoảng 70°C. Xảy ra sự tỏa nhiệt mạnh đến 88°C. Tiếp tục phản ứng trong 3 giờ ở nhiệt độ 85°C trong môi trường nitơ. Sau đó, bổ sung 0,06g VAZO-67 vào và tiếp tục phản ứng trong 16 giờ. Thu được dung dịch trong suốt chứa oligome được bổ sung nhóm chức hydroxyl. Pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng cách sử dụng 60g etylaxetat và làm nguội xuống 60°C trong môi trường nitơ. Sau đó, bổ sung 11,6 g (0,085 đương lượng) PAPI và 9,5 g (0,0085mol) IM-11 PDMS diol vào và cho phản ứng trong 16 giờ ở nhiệt độ 85°C. Bước cuối cùng là bổ sung 4,4 g MEKO (0,051mol) vào và cho phản ứng trong 2 giờ ở nhiệt độ 82°C. Phân tích IR chỉ ra rằng toàn bộ isoxyanat đã phản ứng. Thu được dung dịch trong có màu nâu hổ phách ở 82°C.

Nguyên liệu trong Ví dụ 32 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng dime, PDMS diol có phân tử lượng trung bình bằng 1120; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 33. (SI-HOEA)₁₂/X-22-170D/PAPI/MEKO (0,1/ 0,05/1/0,85)

Ví dụ 33 được điều chế bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 32, nhưng sử dụng oligome (SI-HOEA)₁₂ thay cho (SA-AOI)₁₂ và sử dụng PDMS X-22-170D thay cho IM-11. Nguyên liệu trong Ví dụ 33 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng dime, PDMS diol có phân tử lượng trung bình bằng 2240; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 34. (SI-HOEA)₈/X-22-170D/PAPI/MEKO (0,2/ 0,02/ 1/ 0,78)

Ví dụ 34 được thực hiện bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 33, nhưng sử dụng các tỷ lệ mol khác nhau của các chất phản ứng. Nguyên liệu trong Ví dụ 34 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó hợp chất này thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 8 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 8 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng dime, PDMS diol có phân tử lượng trung bình bằng 2240; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 35. (SI-HOEA)₁₂/X-22-170A/PAPI/MEKO (0,2/0,1/1/0,7)

Ví dụ 35 được điều chế bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 33 nhưng sử dụng PDMS X-22-170A. Nguyên liệu trong Ví dụ 35 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng dime, PDMS diol có phân tử lượng trung bình bằng 1806; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 36. (SI-HOEA)₁₂/X-22-170A/PAPI/MEKO (0,1/0,2/1/0,7)

Ví dụ 36 được thực hiện bằng cách sử dụng quy trình của Ví dụ 35, nhưng sử dụng các tỷ lệ mol khác nhau của các chất phản ứng. Nguyên liệu trong Ví dụ 36 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 18 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng dime, PDMS diol có phân tử lượng trung bình bằng 1806; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 37. (BA-TDI-HOEA)₁₂/X-22-170A/PAPI/MEKO (0,6/0,6/3/1,8)

Ví dụ 37 được thực hiện theo quy trình của Ví dụ 32 nhưng sử dụng (TDI-BA-HOEA)₁₂ làm oligome và X-22-170A làm dẫn xuất polydimethylsiloxan. Nguyên liệu trong Ví dụ 37 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa hai nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 22 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;

- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng dime, PDMS diol có phân tử lượng trung bình bằng 1806; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Ví dụ 38. (BA-AOI)₁₂/KF 6001/PAPI/MEKO (0,6/0,3/3/1,8)

Ví dụ 38 được thực hiện theo quy trình của Ví dụ 32 nhưng sử dụng (BA-AOI)₁₂ làm oligome và KF-6001 làm PDMS-diol. Nguyên liệu trong Ví dụ 30 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat, có 12 đơn vị lặp, được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc của 1 mol 2-mercaptoetanol và 12 mol monome acrylat chứa nhóm uretan và nhóm hydrocacbon có 22 nguyên tử cacbon;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI;
- (iii) hợp chất phản ứng với isoxyanat dạng dime, PDMS diol có khối lượng tương đương bằng 900; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

Quy trình nhũ hóa

Trong bình cầu ba cổ 1000mL lắp thiết bị khuấy, vỏ gia nhiệt, nhiệt kế và thiết bị làm lạnh, đặt 200g hỗn hợp phản ứng 50% chất rắn (trong etylaxetat). Gia nhiệt hỗn hợp đến 70°C và trộn cho đến khi thu được dung dịch trong suốt trong etylaxetat. Trong cốc có mỏ 1000mL, đặt 3g Tergitol 15-S-30, 6g Tergitol TMN-6, 3,7g Armocare VGH-70 (70% chất rắn) và 400g nước DI. Hỗn hợp này cũng được làm ấm đến khoảng 70°C và sau đó được bổ sung trong điều kiện khuấy mạnh vào dung dịch hữu cơ nêu trên trong bình cầu ba cổ 1000mL. Thu được tiền nhũ tương ở nhiệt độ 70°C. Cho tiền nhũ tương này đi 3 lần qua thiết bị đồng nhất 2 bước Manton-Gaulin được gia nhiệt trước ở áp suất 300 bar (30 MPa). Dung môi được hút ra ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 45 đến 50°C và chân không bằng khoảng 20-30 mm Hg. Dịch phân tán ổn định ở khoảng 20% chất rắn trong nước được tạo thành với cỡ hạt từ 120 đến 180 nm.

Thử nghiệm đánh giá phun sương

Vải dệt vi sợi PES và vải vi sợi PA được xử lý bằng “quá trình nhuộm cán” sử dụng bể xử lý trong nước chứa axit axetic 0,1% và isopropanol 1%. Bước hóa cứng được thực hiện trong 2 phút ở nhiệt độ 175°C. Vải được kiểm tra về khả năng chống nước của chúng bằng thử nghiệm “Đánh giá phun sương”. Vải được giặt trong 5 và 10 lần ở nhiệt độ 40°C với quy trình giặt được mô tả trong “Đánh giá phun sương” ngoại trừ sau chu trình cuối, vải được sấy nhào trộn và là ở nhiệt độ 180°C trong 3 giây và giá trị đánh giá phun sương được xác định một lần nữa.

Bảng 7: Đánh giá phun sương

Ví dụ	PES (76,4% WPU) ban đầu	PA (74,9% WPU) ban đầu	PES 5LD	PA 5LD	PES 10LD	PA 10LD
EX32	100	100	100	90	80	85
EX33	100	100	ND	ND	ND	ND
EX34	100	95	ND	ND	ND	ND
EX35	85	70	ND	ND	ND	ND
EX36	80	70	ND	ND	ND	ND
EX37	100	90	90	80	70	70
EX38	100	100	90	90	80	80

ND = Không xác định

Ví dụ 39. (ODA)₂(HOEA)₈-SC₂H₄-OH + SI/SA/PAPI/MEKO (0,1/0,2/1/0,7)

Điều chế oligome (ODA)₂(HOEA)₈-SC₂H₄-OH

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, trộn 32,4g (0,1mol) monome octadexyl acrylat với 46,5g (0,4mol) HOEA, 3,9g (0,05mol) 2-mercaptoetanol, và 80g etylaxetat. Sục khí nitơ trong 2 phút, bổ sung 0,2g chất khơi mào V-67 và gia nhiệt hỗn hợp đến 70°C. Quan sát sự tỏa nhiệt và tiếp tục phản ứng trong 15 giờ ở nhiệt độ 70°C. Sau đó, bổ sung một lần nữa 0,1g VAZO-67 vào và tiếp tục phản ứng trong 4 giờ nữa. Khi được làm nguội xuống nhiệt độ trong phòng thì thu được dung dịch là khoảng 50% chất rắn trong etylaxetat với MW theo lý thuyết bằng 1655,9.

Điều chế oligome (ODA)₂(HOEA)₈-SC₂H₄-OH + SI

Trong bình cầu phản ứng 3 cổ đáy tròn dung tích 1 lít, bổ sung 140g etyl axetat vào 82,9g (0,05mol) oligome $(ODA)_2(HOEA)_8-SC_2H_4-OH$, được điều chế như trên. Sau đó, 25g etyl axetat được chưng cất ra và làm nguội hỗn hợp xuống $75^\circ C$. Bổ sung 118,2g (0,4mol) stearyl isoxyanat vào hỗn hợp này và gia nhiệt ở $75^\circ C$ trong 2 giờ trước khi bổ sung 1 giọt DBTDL. Xảy ra sự tỏa nhiệt nhẹ, làm tăng nhiệt độ đến $78^\circ C$. Sau 5 giờ thì đỉnh -NCO biến mất khi được phân tích bằng IR. M.W theo lý thuyết của oligome là 4015,9 và nguyên liệu sáp thu được là 51,5% chất rắn trong etyl axetat.

Quy trình điều chế $(ODA)_2(HOEA)_8-SC_2H_4-OH + SI/SA/PAPI/MEKO (0,1/0,2/1/0,7)$

Trong bình cầu phản ứng ba cổ đáy tròn dung tích 500mL, 87,8g $(ODA)_2(HOEA)_8-SC_2H_4-OH + SI$ oligome, được điều chế như trên (MW 4015,9, 0,012 mol, 51,5% trong etylaxetat), 6,07g SA (MW 270,5, 0,022mol), 15g PAPI (EW 136, 0,11mol)) và 25g etylaxetat được trộn và được cho phản ứng qua đêm ở nhiệt độ $75^\circ C$. Sau đó, bổ sung 6,9g MEKO (MW 87,12, 0,078mol) trong khi khuấy, và gia nhiệt hỗn hợp ở nhiệt độ $75^\circ C$ trong 4 giờ nữa. Bước này tạo ra khoảng 50% chất rắn.

Sau đó, phân tán dung dịch nêu trên trong nước bằng cách trộn nó ở nhiệt độ $65^\circ C$ với pha nước, gồm có 275g nước khử ion (DI), 2,9g Arquad 12-50 (Akzo Nobel), 4,4g Tergitol TMN-6 và 2,2g Tergitol 15-S-30. Sau đó cho hỗn hợp trộn sơ bộ này đi qua thiết bị vi lưu 2 lần. Sau đó, loại bỏ etylaxetat bằng cách chưng cất chân không để tạo ra dịch phân tán không chứa dung môi ổn định mà được pha loãng đến 25% chất rắn với nước DI. Nguyên liệu được ký hiệu là $(ODA)_2(HOEA)_8-SC_2H_4-OH + SI/SA/PAPI/MEKO (0,1/0,2/1/0,7)$ trong đó các con số trong ngoặc đơn dùng để chỉ số mol tương đối của 4 chất phản ứng được nhận biết bằng các chữ viết tắt được mô tả trên đây.

Nguyên liệu trong Ví dụ 39 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat có 10 đơn vị lặp;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO.

trong đó, oligome này được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc giữa hỗn hợp phản ứng chứa mercaptan (2-mercaptoetanol) và (met)acrylat (ODA và HOEA)

chứa nhóm thu được từ isoxyanat (uretan) và nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (18 nguyên tử cacbon).

Ví dụ 40. $(ODA)_1(HOEA)_9-S-C_2H_4-COOC_{18}H_{37} + SI/SA/PAPI/MEKO (0,1/0,2/1/0,7)$

Với chính xác là quy trình giống như trong Ví dụ 39 nhưng sử dụng ODMP làm mercaptan, oligome $(ODA)_1(HOEA)_9-S-C_2H_4-COOC_{18}H_{37}$ (MW 1728) được điều chế với khối lượng được điều chỉnh cho MW của oligome. Sau đó, với chính xác là quy trình giống như trong Ví dụ 31 $(ODA)_1(HOEA)_9-S-C_2H_4-COOC_{18}H_{37} + SI$ oligome (MW 4088) được điều chế với khối lượng được điều chỉnh cho MW của oligome. Cuối cùng, với chính xác là quy trình giống như trong Ví dụ 39 $(ODA)_1(HOEA)_9-S-C_2H_4-COOC_{18}H_{37} + SI/SA/PAPI/MEKO (0,1/0,2/1/0,7)$ được điều chế và nhũ hóa với khối lượng được điều chỉnh cho các lượng được sử dụng.

Nguyên liệu trong Ví dụ 40 là chế phẩm xử lý không chứa flo trong đó (các) hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

- (i) oligome phản ứng với isoxyanat có 10 đơn vị lặp;
- (ii) isoxyanat dạng polyme, PAPI; và
- (iv) chất khóa isoxyanat, MEKO;

trong đó, oligome này được tạo ra bởi phản ứng được khơi mào bởi gốc giữa hỗn hợp phản ứng chứa mercaptan (ODMP) và (met)acrylat (ODA và HOEA) chứa nhóm thu được từ isoxyanat (uretan) và nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon (18 nguyên tử cacbon).

Các kết quả đánh giá phun sương đối với Ví dụ 39 và 40 được nêu trong Bảng 8.

Bảng 8. Đánh giá phun sương

Ví dụ	NTD (66% WPU) ban đầu	PPP (73% WPU) ban đầu	NTD 5LD	PPP 5LD	NTD 20LD	PPP 20LD
EX39	100	100	85	100	60	85
EX40	100	100	85	100	70	80

Toàn bộ bản mô tả của các patent, tài liệu patent, và công bố đơn được trích dẫn ở đây được đưa vào bằng cách viện dẫn toàn bộ như thể từng tài liệu này được đưa vào riêng. Các cải biến và thay đổi khác nhau đối với bản mô tả này sẽ trở nên rõ ràng đối

với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này mà không vượt ra khỏi phạm vi của sáng chế. Nên hiểu rằng sáng chế không được dự định giới hạn không chính đáng vào các phương án và ví dụ minh họa nêu ở đây và các ví dụ và phương án này chỉ được trình bày như là các ví dụ với phạm vi của sáng chế được dự định chỉ bị giới hạn bởi các điểm yêu cầu bảo hộ nêu ở đây như sau.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm xử lý không chứa flo bao gồm:

một hoặc nhiều hợp chất thu được từ hỗn hợp phản ứng bao gồm:

(i) ít nhất một oligome phản ứng với isoxyanat chứa 2 đến 20 đơn vị lặp lại;

(ii) ít nhất một polyisoxyanat;

(iii) tùy ý ít nhất một hợp chất phản ứng với isoxyanat bổ sung; và

(iv) tùy ý ít nhất một chất khóa isoxyanat;

trong đó oligome phản ứng với isoxyanat này được điều chế bằng phản ứng được khơi mào bằng gốc của hỗn hợp phản ứng chứa ít nhất một mercaptan và ít nhất một monome (met)acrylat, trong đó ít nhất một monome (met)acrylat này bao gồm ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat và ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon.

2. Chế phẩm xử lý không chứa flo theo điểm 1, trong đó oligome thu được từ isoxyanat được tạo thành từ ít nhất là 70% khối lượng các monome (met)acrylat có nhóm thu được từ isoxyanat và nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon, tính theo tổng khối lượng của các monome.

3. Chế phẩm xử lý không chứa flo theo điểm 1, trong đó oligome phản ứng với isoxyanat bao gồm nhóm isoxyanat bị khóa.

4. Chế phẩm xử lý không chứa flo theo điểm 1, trong đó (met)acrylat chứa ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat và ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon có ít nhất một trong số các công thức sau đây:

$R^1\text{-NH-C(O)O-L}^1\text{-OC(O)C(R}^2\text{)=CH}_2$ (Công thức I);

$R^3\text{-X}^1\text{-C(O)NH-L}^2\text{-OC(O)C(R}^4\text{)=CH}_2$ (Công thức II); hoặc

$R^5\text{-X}^2\text{-C(O)NH-Q-NH-C(O)O-L}^3\text{-OC(O)C(R}^6\text{)=CH}_2$ (Công thức III);

trong đó:

R^1 , R^3 , và R^5 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon;

R^2 , R^4 , và R^6 độc lập là H hoặc CH_3 ;

L^1 , L^2 , và L^3 độc lập là nhóm alkylen mạch nhánh hoặc mạch thẳng có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen, hoặc dạng kết hợp của chúng;

X^1 và X^2 độc lập là O, S, -NH, hoặc -N(R¹⁰), trong đó R¹⁰ là nhóm hydrocacbon có 1 đến 20 nguyên tử cacbon; và

Q là gốc isoxynat hóa trị hai.

5. Chế phẩm xử lý không chứa flo theo điểm 1, trong đó oligome có ít nhất một trong các công thức sau đây:

Y^1 -[R¹-NH-C(O)O-L¹-OC(O)C(R²)-CH₂]_m-S-R⁷-(T¹)_p (Công thức IV);

Y^2 -[R³-X¹-C(O)NH-L²-OC(O)C(R⁴)CH₂]_m-S-R⁸-(T²)_p (Công thức V); hoặc

Y^3 -[R⁵-X²-C(O)NH-Q-NH-C(O)O-L³-OC(O)C(R⁶)CH₂]_m-S-R⁹-(T³)_p (Công thức VI);

trong đó:

Y^1 , Y^2 , và Y^3 độc lập là H hoặc gốc khơi mào;

R^1 , R^3 , và R^5 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon;

R^2 , R^4 , và R^6 độc lập là H hoặc CH₃;

L^1 , L^2 , và L^3 độc lập là nhóm alkylen mạch nhánh hoặc mạch thẳng có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen, hoặc dạng kết hợp của chúng;

X^1 và X^2 độc lập là O, S, -NH, hoặc -N(R¹⁰), trong đó R¹⁰ là nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

Q là gốc isoxynat hóa trị hai;

mỗi m độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 20;

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;

T^1 , T^2 , và T^3 độc lập là -OH, -NH₂, hoặc -NH(R¹¹), trong đó R¹¹ là H, nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon;

mỗi p độc lập là 1 hoặc 2; và

S là lưu huỳnh.

6. Chế phẩm xử lý không chứa flo theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa ít nhất một hợp chất đơn chức, hai chức, hoặc đa chức phản ứng với isoxyanat bổ sung.

7. Chế phẩm xử lý không chứa flo theo điểm 1, trong đó oligome này được tạo thành bằng phản ứng oligome hóa của ít nhất một mercaptan với ít nhất một monome (met)acrylat chứa ít nhất một nhóm thu được từ isoxyanat và ít nhất một nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon, trong đó tỷ lệ mol của mercaptan so với (met)acrylat nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:20.

8. Chế phẩm xử lý không chứa flo được điều chế bằng phản ứng của các thành phần bao gồm:

- (i) ít nhất một oligome được chức hóa;
- (ii) ít nhất một polyisoxyanat thom; và
- (iv) ít nhất một chất khóa isoxyanat oxim;

trong đó oligome được chức hóa này có ít nhất một trong số các công thức sau đây:

$Y^1-[R^1-NH-C(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)-CH_2]_m-S-R^7-(T^1)_p$ (Công thức IV);

$Y^2-[R^3-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^4)CH_2]_m-S-R^8-(T^2)_p$ (Công thức V); hoặc

$Y^3-[R^5-X^2-C(O)NH-Q-NH-C(O)O-L^3-OC(O)C(R^6)CH_2]_m-S-R^9-(T^3)_p$ (Công thức VI);

trong đó:

Y^1 , Y^2 , và Y^3 độc lập là H hoặc gốc khơi mào;

R^1 , R^3 , và R^5 độc lập là nhóm hydrocacbon có ít nhất 16 nguyên tử cacbon;

R^2 , R^4 , và R^6 độc lập là H hoặc CH_3 ;

L^1 , L^2 , và L^3 độc lập là nhóm alkylen mạch nhánh hoặc mạch thẳng có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, nhóm arylen, hoặc dạng kết hợp của chúng;

X^1 và X^2 độc lập là O, S, -NH, hoặc $-N(R^{10})$, trong đó R^{10} là nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon;

Q là gốc isoxynat hóa trị hai;

mỗi m độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 20;

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;

T^1 , T^2 , và T^3 độc lập là -OH, -NH₂, hoặc -NH(R^{11}), trong đó R^{11} là H, nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon;

mỗi p độc lập là 1 hoặc 2; và

S là lưu huỳnh.

9. Phương pháp xử lý nền sợi bao gồm bước sử dụng cho nền sợi này chế phẩm theo điểm 1 với lượng đủ để tạo ra khả năng không thấm nước cho nền sợi này.

10. Nền sợi được xử lý bằng phương pháp theo điểm 9.