



(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)



1-0040304

(51)⁷ C14C 9/00; C08F 220/12; C08F 220/18; (13) B
C14C 3/06; C14C 3/18; C14C 3/22;
C14C 3/28; C08F 2/06; C14C 3/10

(21) 1-2019-03646 (22) 04/12/2017
(86) PCT/EP2017/081289 04/12/2017 (87) WO2018/108595 21/06/2018
(30) 16203590.1 13/12/2016 EP
(45) 25/06/2024 435 (43) 25/09/2019 378A
(73) TFL Ledertechnik GmbH (DE)
Peter-Krauseneck-Str. 16, 79618 Rheinfelden, Germany
(72) JANSEN, Bernhard (DE); REINERS, Juergen (DE); GROSCH, Rafael (BR);
KASTER, Günter (DE); BOROWSKI, Uwe (DE).
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẾ PHẨM XỬ LÝ LÀM CHO DA KỊ NƯỚC, CHẾ PHẨM XỬ LÝ LÀM CHO DA KỊ NƯỚC THU ĐƯỢC BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY VÀ THỂ PHÂN TÁN CHỨA NƯỚC ĐỂ THUỘC DA

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kị nước bao gồm các bước:

- a) copolyme hóa được bắt đầu với các gốc tự do của
 - i) ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó, và
 - ii) ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một,
- b) trộn hỗn hợp phản ứng thu được sau bước a) với nước,
- c) tạo muối ít nhất một số nhóm carboxyl trong hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b) bằng bazơ, và
- d) cắt hỗn hợp phản ứng thu được sau bước c) thành cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10 μm ,
trong đó bước a) được thực hiện trong môi trường phản ứng là dầu và trong đó môi trường trong bước a) chứa khí oxy hóa với lượng nhỏ hơn 0,1% thể tích.

Sáng chế còn đề cập đến chế phẩm xử lý làm cho da kị nước thu được bằng phương pháp nêu trên và thể phân tán chứa nước để thuộc da.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kị nước, chế phẩm xử lý làm cho da kị nước thu được bằng phương pháp này, thể phân tán chứa nước và sử dụng chúng trong phương pháp thuộc da và da thu được từ đó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chế phẩm xử lý làm cho da kị nước chứa copolyme gồm các thành phần monome ưa nước và kị nước. Phần ưa nước đem lại khả năng nhũ hóa trong nước, phần kị nước đem lại tác dụng làm mềm và làm kị nước của copolyme. Chế phẩm xử lý làm cho da kị nước được sử dụng trong quá trình thuộc lại cho các đặc tính làm mềm, làm đầy và làm kị nước.

Giải pháp kỹ thuật đã biết liên quan đến các quá trình điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kị nước đầu tiên dự tính sử dụng các dung môi hữu cơ, trong khi các chất nhũ hóa thường được sử dụng bổ sung hoặc thay thế trong các quy trình khi việc xử lý được thực hiện dưới dạng quá trình polyme hóa nhũ tương.

US 5 316 860A mô tả copolyme lưỡng tính để xử lý da mà được tạo thành bởi quá trình polyme hóa gốc tự do của axit acrylic và metacrylat của các rượu béo mạch dài trong dung môi hòa tan trong nước như tert-butanol hoặc etylen glycol monobutyl ete. Trừ khi được chưng cất, các dung môi được sử dụng vẫn còn trong sản phẩm cuối cùng, sau đó được sử dụng để làm kị nước cho da thuộc.

EP 0 757 108A2 mô tả phương pháp làm cho da kị nước bằng cách sử dụng thể phân tán chứa nước của copolyme lưỡng tính và dầu silicon. Copolyme lưỡng tính này được mô tả rất giống với copolyme của US 5 316 860A; các dung môi được mô tả trong đó được sử dụng.

EP 1 087 021A1 mô tả các chế phẩm xử lý da để gây kị nước, thuộc lại và làm mềm da bao gồm polysiloxan chức carboxyl hoặc anhydrit, copolyme lưỡng tính, chất nhũ hóa và dầu hoặc sáp. Trong một số trường hợp, da thu được thể hiện tính không

đồng nhất do khuếch tán khi phân phối chất làm mềm và do đó màu sắc không đều. Ngoài ra, một số loại da thu được có xu hướng bị lỏng hạt và/hoặc da kép.

EP 1 342 797A1 mô tả thể phân tán chứa nước được sử dụng làm chế phẩm xử lý da trong bước làm mềm. Các polyme lưỡng tính được sử dụng trong đó được sử dụng cùng với chất nhũ hóa ổn định và thu được trong quá trình polyme hóa áp suất cao trong đó dung môi cũng có thể được sử dụng.

Tương tự, WO 2009/030697A1 mô tả polyme lưỡng tính để xử lý da. Chúng bao gồm các chế phẩm được sử dụng trong thuộc da sơ bộ, thuộc da chính và thuộc lại và có tác dụng thuộc da, thuộc lại, làm kị nước, làm mềm và phân tán. Chúng thu được nhờ quá trình polyme hóa có sử dụng các chất nhũ hóa.

Các quy trình trong giải pháp kỹ thuật đã biết và cả các chế phẩm xử lý làm cho da kị nước được tạo ra đó có những nhược điểm.

Các dung môi hữu cơ được sử dụng trong nhiều quy trình có hại cho môi trường và là một dạng ô nhiễm nước thải có thể tránh được. Hơn nữa, các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (volatile organic compound-VOC) phải tuân theo các quy định nghiêm ngặt được thiết lập để bảo vệ con người và môi trường. Hơn nữa, một số dung môi hữu cơ dễ cháy và/hoặc có hại cho sức khỏe và là những rủi ro có thể tránh được trong việc xử lý các sản phẩm chứa chúng, ngoài việc phải dán nhãn hỗn hợp đó là vật liệu nguy hiểm. Trừ khi các dung môi hữu cơ được loại bỏ sau khi đã thu được chế phẩm xử lý làm cho da kị nước, chúng vẫn tồn tại ở trong đó và có thể có các tác dụng phụ bất lợi cho da trong bước thuộc lại.

Việc loại bỏ bằng cách chưng cất dung môi hữu cơ là bất tiện và đòi hỏi các bước xử lý bổ sung, tốn thời gian và cả chi phí, bao gồm cả năng lượng cần thiết cho các quá trình đó.

Các chất nhũ hóa cần thiết cho phản ứng polyme hóa nhũ tương thường làm gián đoạn việc sử dụng chế phẩm xử lý da làm chất gây kị nước với nhóm ưa nước của chúng và có thể làm giảm tính chất kị nước của da thành phẩm.

Hơn nữa, nhiều chế phẩm xử lý làm cho da kị nước của giải pháp kỹ thuật đã biết làm cho da có bề ngoài lốm đốm, sờ tay khó chịu hoặc hạt lỏng lẻo, tức là, các đặc tính không mong muốn và/hoặc không thể chấp nhận.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kỵ nước để tránh những nhược điểm nêu trên và do đó thân thiện với môi trường hơn và ít gánh nặng hơn.

Hơn nữa, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kỵ nước mà tốt hơn là tạo ra chế phẩm xử lý làm cho da kỵ nước không có các phản ứng khác để có thể sử dụng trực tiếp trong việc thuộc lại da và tốt hơn là làm cho da có khả năng chống nước cao, tốt nhất là giá trị MAESER lớn hơn 15 000 và độ hấp thụ nước tĩnh nhỏ hơn 35%, tốt hơn là nhỏ hơn 30%, tốt hơn là được đo theo tiêu chuẩn ASTM D-2099-70.

Tốt hơn nữa, chế phẩm xử lý làm cho da kỵ nước được tạo ra bằng phương pháp của sáng chế có thể được sử dụng một cách thuận lợi trong việc thuộc lại liên quan đến hiệu quả thuộc da, cảm giác khi sờ tay và độ dày. Tốt nhất là không nên có tác động bất lợi đến màu nhuộm và khả năng thuộc của da thu được hoặc đến bề mặt của da.

Đáng ngạc nhiên là, đã phát hiện được rằng các nhược điểm nêu trên của các phương pháp đang tồn tại được khắc phục bởi phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kỵ nước bao gồm các bước:

- a) copolyme hóa được bắt đầu với các gốc tự do của
 - i) ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó, và
 - ii) ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một,
- b) trộn hỗn hợp phản ứng thu được sau bước a) với nước,
- c) tạo muối ít nhất một số nhóm carboxyl trong hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b) bằng bazơ, và
- d) cắt hỗn hợp phản ứng thu được sau bước c) thành cỡ hạt trung bình từ 0,05 đến 10 μm ,

trong đó bước a) được thực hiện trong môi trường phản ứng là dầu và trong đó môi trường trong bước a) chứa khí oxy hóa với lượng nhỏ hơn 0,1% thể tích.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kỹ nước

Sáng chế đề xuất phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kỹ nước bao gồm các bước:

- a) copolyme hóa được bắt đầu với các gốc tự do của
 - i) ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó, và
 - ii) ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một,
- b) trộn hỗn hợp phản ứng thu được sau bước a) với nước,
- c) tạo muối ít nhất một số nhóm carboxyl trong hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b) bằng bazơ, và
- d) cắt hỗn hợp phản ứng thu được sau bước c) thành cỡ hạt trung bình từ 0,05 đến 10 μm ,

trong đó bước a) được thực hiện trong môi trường phản ứng là dầu và trong đó môi trường trong bước a) chứa khí oxy hóa với lượng nhỏ hơn 0,1% thể tích.

Bước a)**Thành phần i)**

Ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó của thành phần i) tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm axit acrylic, axit metacrylic, axit itaconic, axit fumaric và axit maleic và cả các dẫn xuất của chúng, tốt hơn là các anhydrit, tốt hơn nữa là anhydrit maleic, và các muối kim loại kiềm, tốt hơn là natri acrylat, và các hỗn hợp của chúng.

Ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó của thành phần i) tốt hơn nữa là được chọn từ nhóm gồm axit acrylic và axit metacrylic, tốt nhất là axit acrylic.

Ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó của thành phần i) tốt hơn là khác với thành phần ii), chất hoạt hóa, tác nhân chuyển mạch, bazơ, dầu, các chất bổ sung khác và nước.

Thành phần ii)

Ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một của thành phần ii) tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm este của axit acrylic hoặc axit metacrylic với các rượu béo thu được bằng cách hydro hóa các axit béo, bằng cách hydroformyl hóa các alpha-olefin và hydro hóa tiếp thành rượu hoặc bằng quy trình Alfol.

Ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một của thành phần ii) tốt hơn nữa là được chọn từ nhóm gồm octyl acrylat, octyl metacrylat, 2-ethylhexyl acrylat, 2-ethylhexyl metacrylat, este metacrylic của rượu béo hydro hóa, este acrylic của rượu béo hydro hóa, stearyl metacrylat, stearyl acrylat, hexadexyl acrylat, hexadexyl metacrylat, dodexyl acrylat, dodexyl metacrylat, eicosanyl acrylat, eicosanyl metacrylat, docosanyl metacrylat và docosanyl acrylat và các hỗn hợp của chúng, tốt nhất là từ nhóm gồm hexadexyl acrylat, stearyl metacrylat và các hỗn hợp của chúng.

Este metacrylic và/hoặc acrylic của rượu nêu trên thường được bán trên thị trường ở dạng hỗn hợp cấp kỹ thuật của các sản phẩm phản ứng của các rượu khác nhau về chiều dài mạch. Chúng có thể được sử dụng ở dạng như vậy.

Thành phần ii) tốt hơn nữa là ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 12 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một, tốt nhất là rượu có từ 12 đến 22 nguyên tử C mạch thẳng bão hòa bậc một.

Ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một của thành phần ii) tốt hơn là khác với thành phần i), chất hoạt hóa, tác nhân chuyển mạch, bazơ, dầu, các chất bổ sung khác và nước.

Chất hoạt hóa:

Quá trình copolyme hóa tốt hơn là được bắt đầu bằng ít nhất một chất hoạt hóa. Ít nhất một chất hoạt hóa cho quá trình copolyme hóa được bắt đầu với gốc tự do xảy ra trong bước a) có thể là các dạng gốc tự do, ví dụ như, hợp chất peroxit, pereste và azo.

Ít nhất một chất hoạt hóa tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm tert-butyl hydroperoxit, di-tert-butyl peroxit, dibenzoyl peroxit, succinic peroxit, cumen

hydroperoxit, tert-butyl perbenzoat, 2,2-azobis(2-metylbutyronitril), 2,2-azobisisobutyronitril và các hỗn hợp của chúng, tốt hơn nữa là gồm di-tert-butyl peroxit, 2,2-azobis(2-metylbutyronitril) và các hỗn hợp của chúng.

Chất hoạt hóa tốt hơn là khác với các thành phần i) và ii), tác nhân chuyển mạch, bazơ, dầu, các chất bổ sung khác và nước.

Dầu:

Bước a) được thực hiện trong môi trường phản ứng là dầu.

Thuật ngữ “dầu” ở đây được hiểu nghĩa là chất lỏng hữu cơ mà ở 20°C hòa tan trong nước với lượng nhỏ hơn 1 mol/L, tốt hơn là với lượng nhỏ hơn 0,5 mol/L và tốt nhất là với lượng nhỏ hơn 0,1 mol/L.

Tốt hơn là dầu được chọn từ nhóm gồm dầu tổng hợp, dầu tự nhiên và các hỗn hợp của chúng.

Dầu tổng hợp tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm dầu khoáng và dầu parafin.

Dầu parafin hữu ích bao gồm hỗn hợp parafin lỏng, bán lỏng hoặc rắn hoặc hỗn hợp từ các dạng đó. Dầu parafin tốt hơn là thu được từ các bước chưng cất dầu mỏ. Dầu parafin còn có thể thu được nhờ quy trình Fischer-Tropsch hoặc nhờ quy trình khí thành lỏng (gas-to-liquid - GTL).

Dầu trắng là dầu parafin được đặc biệt ưu tiên. Đặc biệt ưu tiên sử dụng dầu trắng trong bước a). Đặc biệt ưu tiên sử dụng dầu trắng 285 trong bước a).

Thuật ngữ “dầu trắng” ở đây được hiểu nghĩa là sản phẩm chưng cất dầu mỏ có điểm sôi trên 280°C. Dầu trắng tốt hơn là không màu và không mùi.

Dầu trắng còn thường được gọi là parafin lỏng. Loại lỏng nhẹ của dầu trắng còn được gọi là parafin lỏng nhẹ (parafinum perliquidum).

Dầu tự nhiên tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm dầu hạt nho, dầu hạt lanh, dầu hướng dương, dầu cây kế, dầu ôliu, dầu thầu dầu, dầu cá voi, dầu gan cá thu, dầu cá, dầu xương, lecithin và các hỗn hợp của chúng.

Cũng có thể sử dụng các dạng được hydro hóa hoặc chỉ hydro hóa một phần của các dầu tự nhiên được nêu trong bước a), tốt hơn là dầu thầu dầu hydro hóa.

Dầu được sử dụng trong bước a) tốt hơn là không mùi và không vị và nhờ quá trình hydro hóa mà không chứa các chất thơm bất kỳ hay các hợp chất lưu huỳnh bất kỳ.

Các ví dụ khác về dầu được sử dụng trong bước a) bao gồm sáp polyetylen, bao gồm ở dạng oxy hóa, sáp polyisobutylen, sáp montan, sáp ong và sáp carnauba.

Dầu được sử dụng trong bước a) tốt hơn là không có chất thơm, không màu và ít mùi.

Tốt hơn là dầu này khác với các thành phần i) và ii), chất hoạt hóa, tác nhân chuyển mạch, bazơ, các chất bổ sung khác và nước.

Tác nhân chuyển mạch:

Bước a) còn có thể sử dụng ít nhất một tác nhân chuyển mạch với nỗ lực để kiểm soát khối lượng phân tử.

Ít nhất một tác nhân chuyển mạch tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm alkyl mercaptan, este thioglycolic, phenol, các hợp chất chưa bão hòa, tốt hơn là axit oleic, các rượu bậc thấp, tốt hơn là n-butanol và tert-butanol, và aldehyt.

Ít nhất một tác nhân chuyển mạch tốt hơn là được dùng trong quá trình copolyme hóa và do đó không xuất hiện trong sản phẩm cuối cùng.

Tác nhân chuyển mạch tốt hơn là khác với các thành phần i) và ii), chất hoạt hóa, dầu, bazơ, các chất bổ sung khác và nước.

Copolyme hóa

Quá trình copolyme hóa thường được thực hiện ở nhiệt độ từ 60°C đến 160°C, tốt hơn là từ 85°C đến 150°C.

Môi trường khí quyển trong bước a) chứa khí oxy hóa với lượng nhỏ hơn 0,1% thể tích, khí oxy hóa tốt hơn là oxy.

Môi trường khí quyển trong bước a) tốt hơn là chứa khí oxy hóa với lượng nhỏ hơn 0,01% thể tích.

Môi trường khí quyển trong bước a) chứa khí oxy hóa với lượng nhỏ hơn 0,1% thể tích và tốt hơn là nhỏ hơn 0,01% thể tích, tốt hơn nữa là môi trường khí trơ.

Môi trường khí trơ tốt hơn là gồm ít nhất 90% thể tích, tốt hơn là ít nhất 95% thể tích, tốt hơn nữa là ít nhất 99% thể tích và thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất 99,5% thể tích của một hoặc nhiều khí được chọn từ nhóm gồm khí hiếm, đặc biệt là heli và argon, nitơ và cacbon dioxit, tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm nitơ và cacbon dioxit, tốt nhất là nitơ.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này có kiến thức và khả năng cần thiết để tiến hành quy trình.

Quá trình copolyme hóa có thể được thực hiện như sau:

Ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó của thành phần i) được polyme hóa với ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một của thành phần ii) trong dầu làm môi trường phản ứng với sự có mặt của chất hoạt hóa và tùy ý là tác nhân chuyển mạch.

Theo một phương án được ưu tiên, bước a) bao gồm đầu tiên, nạp một lượng dầu lần thứ nhất, tốt hơn là từ 70 đến 90% khối lượng của tổng lượng dầu được sử dụng trong bước a), và sau đó bổ sung monome i) và ii) và cả chất hoạt hóa, được hòa tan trong dầu, tốt hơn là với lượng từ 10 đến 30% khối lượng của tổng lượng dầu được sử dụng trong bước a), và tùy ý tác nhân chuyển mạch và thực hiện quá trình polyme hóa.

Theo một phương án được ưu tiên khác, bước a) bao gồm đầu tiên, nạp một lượng dầu lần thứ nhất, tốt hơn là từ 15 đến 25% khối lượng của tổng lượng dầu được sử dụng trong bước a), và sau đó bổ sung monome i) và ii) và cả chất hoạt hóa, được hòa tan trong dầu, tốt hơn là với lượng từ 1 đến 6% khối lượng của tổng lượng dầu được sử dụng trong bước a), và tùy ý tác nhân chuyển mạch và thực hiện quá trình polyme hóa. Khi hoàn thành quá trình polyme hóa, phần dầu còn lại được trộn, tốt hơn là từ 69 đến 84% khối lượng của tổng lượng dầu được sử dụng trong bước a).

Ngoài ra, ưu tiên đầu tiên, trộn một phần hỗn hợp monome chứa monome i) và ii) và cả tùy ý tác nhân chuyển mạch ở dạng hỗn hợp và sau đó bổ sung phần còn lại của hỗn hợp monome và cả chất hoạt hóa, được hòa tan trong dầu. Liên quan đến lượng được ưu tiên khi đề cập đến dầu, lượng cụ thể được đề xuất trong các phương án được ưu tiên nêu trên được áp dụng.

Bước b)

Hỗn hợp phản ứng thu được sau bước a) được để cho nguội nếu cần, tốt hơn là xuống 80-110°C, tốt hơn nữa là xuống 85-105°C, và trộn với nước. Tốt hơn là nước đã khử khoáng được sử dụng trong bước b).

Nhiệt độ của nước được bổ sung trong bước b) tốt hơn là 70-95°C, tốt hơn nữa là 80-90°C.

Bước c)

Bazơ bình thường đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này được xem xét để tạo muối ít nhất một số nhóm carboxyl trong hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b).

Bước tạo muối ít nhất một số nhóm carboxyl trong hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b) tốt hơn là được thực hiện với dung dịch nước chứa ít nhất một bazơ được chọn từ nhóm gồm natri hydroxit, kali hydroxit, lithi hydroxit, natri cacbonat, amoniac, etanolamin, dietanolamin, trietanolamin, N-metyletanolamin, N,N-dimetyletanolamin, trietylamin và octylamin và cả các hỗn hợp của chúng.

Bước tạo muối ít nhất một số nhóm carboxyl trong hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b) tốt hơn nữa là được thực hiện với dung dịch nước chứa ít nhất một bazơ được chọn từ nhóm gồm natri hydroxit và etanolamin.

Dung dịch bazơ chứa nước được sử dụng trong bước c) tốt hơn là có nồng độ 30-70%, tốt hơn nữa là có nồng độ 40-60%, dựa trên bazơ.

Ưu tiên sử dụng từ 0,5 đến 1,0 đương lượng bazơ trên 1,0 đương lượng nhóm carboxyl trên polyme. Lượng chất của nhóm carboxyl trên polyme tương ứng với lượng chất của nhóm carboxyl của ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó của thành phần i) được sử dụng trong bước a).

Ưu tiên trong bước c) để tạo muối 50–100% nhóm carboxyl trong hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b).

Để thực hiện việc tạo muối trong bước c), hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b) có thể được nạp ban đầu và dung dịch nước bazơ được trộn, hoặc dung dịch nước bazơ được nạp ban đầu và hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b) được trộn.

Hỗn hợp phản ứng sau khi hóa hợp hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b) với bazơ tốt hơn là được khuấy thêm nữa, tốt hơn nữa là ở 75-95°C và tốt nhất là ở 80-90°C.

Sau khi tạo muối ít nhất một số nhóm carboxyl trong hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b), hỗn hợp phản ứng thu được có thể được ngăn bay hơi bằng cách áp dụng chân không trong thời gian ngắn.

Sau khi tạo muối ít nhất một số nhóm carboxyl trong hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b), hàm lượng chất rắn trong hỗn hợp phản ứng thu được có thể còn được điều chỉnh bằng cách trộn với nước.

Hàm lượng chất rắn của hỗn hợp phản ứng thu được tốt hơn là được điều chỉnh đến 15-45% khối lượng, tốt hơn nữa là đến 18-42% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước c).

Bước d)

Hỗn hợp phản ứng thu được sau bước c) thường là thể phân tán mà thường có cỡ hạt trung bình là 1 đến 100 μm , tốt hơn là 1 đến 20 μm , đối với thể phân tán.

Cỡ hạt trung bình của thể phân tán đề cập đến kích thước của các hạt có hoạt tính phân tán được tạo ra từ copolyme và dầu.

Chỉ bằng cách cắt hỗn hợp phản ứng thu được sau bước c) thành cỡ hạt trung bình 0,05 đến 10 μm đối với thể phân tán mà hỗn hợp phản ứng thu được sau bước c) có thể sử dụng làm chế phẩm xử lý làm cho da kị nước.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ biết được các quy trình chung và cả các loại thiết bị khác nhau để cắt.

Hỗn hợp phản ứng thu được sau bước c) tốt hơn là được tiếp xúc với lực cắt cao trong bước d).

Các thiết bị có thể sử dụng bao gồm thiết bị hòa tan, hệ thống rôto-stato, hệ thống theo nguyên tắc nghiền do tác động, nghiền bằng siêu âm thông qua cực hàn sonotrode và thiết bị làm đồng nhất áp suất cao. Các quy trình có thể được thực hiện gián đoạn hoặc liên tục.

Sự phân bố cỡ hạt có thể thu được bởi các thiết bị được nêu là khác nhau, nhưng có thể thay đổi theo hướng cỡ hạt nhỏ hơn bằng cách áp dụng lặp đi lặp lại hoặc kéo dài.

Đối với hỗn hợp phản ứng thu được sau bước c) còn có thể bổ sung dầu vào đó trước khi cắt.

Liên quan đến dầu, dầu được ưu tiên được phân loại theo bước a) được sử dụng với những thay đổi cần thiết.

Hàm lượng chất rắn của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d) tốt hơn là 15-45% khối lượng, tốt hơn nữa là 18-42% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d).

Hàm lượng chất rắn tương ứng với tổng lượng chất khô của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d) và do đó, trong ngữ cảnh của sáng chế, với tổng lượng của các thành phần được sử dụng trong các bước a) đến d) ngoại trừ nước.

Bước d) tốt hơn là bao gồm việc cắt hỗn hợp phản ứng thu được sau bước c) thành cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 0,1 đến 8 μm đối với thể phân tán.

Cỡ hạt trung bình đối với thể phân tán được đo thông qua tán xạ ánh sáng động. Phương pháp này được biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Trong đó, mẫu thể phân tán có ánh sáng laze truyền qua nó. Sự nhiễu xạ, giao thoa, khúc xạ, hấp thụ và phản xạ diễn ra trong quy trình dẫn đến mô hình tán xạ, đặc trưng của sự phân bố cỡ hạt cụ thể. Sau đó, sự phân bố cỡ hạt có thể tính toán được bằng cách giả sử hình dạng hình cầu cho các hạt. Cỡ hạt trung bình cho thể phân tán tốt hơn là được đo theo ISO/CD 13320.

Khối lượng phân tử (M_w) của copolyme có trong chế phẩm xử lý làm cho da kỵ nước tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 000 đến 60 000 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 000 đến 60 000.

Lượng của các thành phần được sử dụng trong các bước a)-d):

Các thành phần được sử dụng trong các bước a)-d) có thể được sử dụng theo lượng mong muốn bất kỳ.

Lượng được ưu tiên của các thành phần được sử dụng trong các bước a)-d) để điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kỵ nước theo cách của sáng chế, được biểu thị

tương ứng với tổng lượng chất khô của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d), là như sau:

- ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó của thành phần i):

3,0 đến 25,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 5,0 đến 20,0% khối lượng, tốt nhất là 5,0 đến 10,0% khối lượng,

- ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một của thành phần ii):

8,0 đến 20,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 10,0 đến 20,0% khối lượng, tốt nhất là 10,0 đến 15,0% khối lượng,

- ít nhất một chất hoạt hóa:

0,12 đến 5% khối lượng, tốt hơn nữa là 0,35 đến 2,0% khối lượng, tốt nhất là 0,42 đến 1,0% khối lượng,

- ít nhất một tác nhân chuyển mạch:

0,02 đến 2,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 0,05 đến 1,2% khối lượng, tốt nhất là 0,08 đến 1,0% khối lượng,

- ít nhất một bazơ:

1,8 đến 7,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 2,1 đến 6,0% khối lượng, tốt nhất là 3,0 đến 4,5% khối lượng,

- dầu:

50,0 đến 87,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 60,0 đến 82,5% khối lượng, tốt nhất là 63,0 đến 81,5% khối lượng, và

- các chất bổ sung khác:

0,0 đến 8,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 0,0 đến 5,0% khối lượng, tốt nhất là 0,0 đến 2,0% khối lượng.

Như đã được đề cập theo bước d), tổng lượng chất khô của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d) ở đây được hiểu nghĩa là tổng lượng của các thành phần được sử dụng trong các bước a) đến d) ngoại trừ nước.

Để tránh nghi ngờ, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này lựa chọn lượng các thành phần được sử dụng trong các bước a)-d) để điều chế chế phẩm xử lý

làm cho da kị nước sao cho chúng bổ sung vừa đủ 100% khối lượng, tính theo tổng lượng chất khô của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d).

Tỷ lệ khối lượng của ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó của thành phần i) trên ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một của thành phần ii) thường là từ 1:10 đến 10:1, tốt hơn là từ 1:7 đến 4:1, tốt hơn nữa là từ 1:4 đến 2:1, tốt nhất là từ 1:3 đến 1:1.

Tỷ lệ khối lượng của lượng nước trên tổng lượng chất khô của các thành phần được sử dụng trong các bước a)-d) để điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kị nước theo cách của sáng chế tốt hơn là từ 85:15 đến 55:45, tốt hơn nữa là từ 82:18 đến 58:42.

Các chất bổ sung khác:

Các chất bổ sung khác có thể hoặc không thể có mặt trong phương pháp theo sáng chế.

Các chất bổ sung khác tốt hơn là khác với các thành phần i), ii), chất hoạt hóa, tác nhân chuyển mạch, bazơ, dầu và nước.

Các chất bổ sung khác tốt hơn nữa là được chọn từ nhóm gồm dung môi hữu cơ, chất nhũ hóa, chất bảo quản và cả ít nhất một comonome khác của thành phần iii), comonome khác này được sử dụng trong bước a).

Chất bảo quản được sử dụng tốt hơn là chế phẩm chứa 2-metyl-2H-isothiazolin-3-on (MIT) và 1,2-benzisothiazolin-3-on (BIT).

Các chất bổ sung khác tốt hơn là có mặt trong phương pháp theo sáng chế với lượng từ 0,0 đến 8,0% khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,0 đến 5,0% khối lượng và tốt nhất là từ 0,0 đến 2,0% khối lượng, tính theo tổng lượng chất khô của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d).

Phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kị nước theo cách của sáng chế tốt hơn là sử dụng dung môi hữu cơ với lượng nhỏ hơn 2% khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 1% khối lượng và tốt nhất là nhỏ hơn 0,5% khối lượng, tính theo tổng lượng chất khô của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d).

Thuật ngữ “dung môi hữu cơ” ở đây được hiểu nghĩa là chất hữu cơ là lỏng ở 20°C và trong đó một hoặc hai thành phần i) và ii) được sử dụng trong bước a) hòa tan

ở 20°C với lượng chất không nhỏ hơn 0,1 mol/L, tốt hơn là với lượng chất không nhỏ hơn 0,5 mol/L và tốt hơn nữa là với lượng chất không nhỏ hơn 1 mol/L. Làm thành phần hoặc các thành phần hòa tan, tốt hơn là không có phản ứng hóa học nào giữa dung môi và (các) thành phần chất tan.

Dung môi hữu cơ tốt hơn nữa là được chọn từ nhóm gồm rượu, glycol, glycol ete, glycol este, diol và keton, tốt nhất là gồm glycol, glycol ete và glycol este.

Thuật ngữ “dung môi hữu cơ” ở đây không hiểu là các thành phần hữu cơ mà phản ứng với các thành phần được sử dụng trong các bước a)-d) và do đó không xuất hiện trong sản phẩm cuối cùng. Thuật ngữ “dung môi hữu cơ” tốt hơn là không hiểu là tác nhân chuyển mạch tùy ý được sử dụng trong bước a).

Đặc biệt ưu tiên hơn nữa đối với phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kỹ nước theo cách của sáng chế mà về cơ bản không sử dụng dung môi hữu cơ.

“Về cơ bản không có dung môi hữu cơ” ở đây được hiểu nghĩa là việc sử dụng nhỏ hơn 0,1% khối lượng dung môi hữu cơ trong phương pháp theo sáng chế, tính theo tổng lượng chất khô của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d).

Phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kỹ nước theo cách của sáng chế tốt hơn là sử dụng chất nhũ hóa với lượng nhỏ hơn 2% khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 1% khối lượng và tốt nhất là nhỏ hơn 0,5% khối lượng, tính theo tổng lượng chất khô của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d).

“Chất nhũ hóa” ở đây được hiểu là chất hoạt động bề mặt không ion, cation hoặc anion bất kỳ có khả năng làm ổn định hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d).

Đặc biệt ưu tiên hơn nữa đối với phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kỹ nước theo cách của sáng chế mà về cơ bản không sử dụng chất nhũ hóa.

“Về cơ bản không có chất nhũ hóa” ở đây được hiểu nghĩa là sử dụng nhỏ hơn 0,1% khối lượng chất nhũ hóa trong phương pháp theo sáng chế, tính theo tổng lượng chất khô của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d).

Ít nhất một comonome khác của thành phần iii) tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm C₁-C₇ este của axit carboxylic chưa bão hòa etylen, tốt hơn nữa là được chọn từ nhóm gồm metyl acrylat, etyl acrylat, propyl acrylat, butyl acrylat, metyl metacrylat, etyl metacrylat, propyl metacrylat và butyl metacrylat, amit và nitril của axit carboxylic chưa bão hòa etylen, tốt hơn là acrylamit, metacrylamit, acrylonitril và

metacrylonitril, và styren, alpha-methylstyren, isobutylen, diisobutylen, vinyl axetat và vinyl propionat.

Sáng chế còn đề xuất chế phẩm xử lý làm cho da kỹ nước thu được bằng phương pháp theo sáng chế.

Thể phân tán chứa nước

Sáng chế còn đề cập đến thể phân tán chứa nước chứa

- ít nhất một copolyme thu được bằng cách copolyme hóa được bắt đầu với các gốc tự do của ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó của thành phần i) với ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một, của thành phần ii), và

- ít nhất một dầu,

trong đó cỡ hạt trung bình của thể phân tán là từ 0,05 đến 10 μm , tốt hơn là từ 0,1 đến 8 μm .

Cỡ hạt trung bình của thể phân tán đề cập đến cỡ hạt có tác dụng làm phân tán được tạo ra từ copolyme và dầu. Các nhận xét trong bước d) áp dụng tương tự cho việc cắt và cả việc đo cỡ hạt trung bình của thể phân tán.

Thể phân tán chứa nước có thể còn chứa ít nhất một chất hoạt hóa, ít nhất một bazơ, và/hoặc các chất bổ sung khác. Tất cả các mô tả nêu trên và các khoảng được ưu tiên đối với các thành phần i), ii), ít nhất một dầu, ít nhất một chất hoạt hóa, ít nhất một bazơ và các chất bổ sung khác áp dụng một cách tương tự.

Thể phân tán chứa nước tốt hơn là chứa 40-80% khối lượng, đặc biệt tốt hơn là 50-70% khối lượng nước, tính theo tổng lượng của thể phân tán chứa nước.

Thể phân tán chứa nước tốt hơn là chứa 15-55% khối lượng, đặc biệt tốt hơn là 25-45% khối lượng của tổng lượng chất khô của ít nhất một copolyme và của ít nhất một dầu, tính theo tổng lượng của thể phân tán chứa nước.

Thể phân tán chứa nước có thể còn chứa 0-5% khối lượng các thành phần khác, tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm ít nhất một chất hoạt hóa, ít nhất một bazơ và cả các chất bổ sung khác nêu trên.

Các chất bổ sung khác được đặc biệt ưu tiên là chất bảo quản, tốt nhất là chế phẩm chứa 2-metyl-2H-isothiazolin-3-on (MIT) và 1,2-benzisothiazolin-3-on (BIT).

Đặc biệt ưu tiên đối với thể phân tán chứa nước chứa

- 5-10% khối lượng ít nhất một copolyme thu được bằng cách copolyme hóa axit acrylic với stearyl metacrylat,
- 20-30% khối lượng dầu trắng,
- 0,1-0,5% khối lượng chất bảo quản, và
- 60-70% khối lượng nước,

trong đó cỡ hạt trung bình của thể phân tán là từ 0,05 đến 10 μm , tốt hơn là từ 0,1 đến 8 μm , và trong đó % khối lượng được tính theo tổng lượng của thể phân tán chứa nước.

Phương pháp thuộc da

Chế phẩm xử lý làm cho da kị nước thu được bằng phương pháp theo sáng chế và cả thể phân tán chứa nước theo sáng chế là hữu ích trong các phương pháp thuộc da.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp thuộc da bằng cách sử dụng chế phẩm xử lý làm cho da kị nước thu được bằng phương pháp theo sáng chế hoặc thể phân tán chứa nước theo sáng chế.

Chế phẩm xử lý làm cho da kị nước thu được bằng phương pháp theo sáng chế có thể được sử dụng với sự ưu tiên trong các phương pháp thuộc da mà không có phản ứng khác xảy ra sau bước d), ví dụ như các phương pháp loại bỏ dung môi hữu cơ như chưng cất.

Phương pháp thuộc da tốt hơn là sử dụng da sống của động vật đã được khử nước, đặc biệt là đã được ướp muối làm nguyên liệu thô.

Đây thường là thao tác đầu tiên để chuẩn bị cho thao tác thuộc da thực tế theo cách được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này bằng một loạt các bước xử lý trong quá trình chuẩn bị da sống trước khi thuộc da (beamhouse).

Quá trình chuẩn bị da sống trước khi thuộc da:

- I. Ngâm trong nước bằng cách sử dụng chất hỗ trợ làm mềm hoặc chất rửa.
- II. Lọc thịt, tùy ý xẻ da sống.

III. Rửa trong nước với sự có mặt chất làm sạch, tùy ý cả chất tẩy trắng.

IV. Tùy ý ngâm chua để da sống ngâm nước, natri clorua và axit, thường bằng cách sử dụng các chất hỗ trợ như chất tẩy trắng và/hoặc chất tẩy rửa.

Thuộc da:

V. Thuộc da bằng các chất thuộc da vô cơ và/hoặc hữu cơ, tự nhiên và/hoặc tổng hợp như, ví dụ, muối crom hoặc syntan, chất thuộc da loại nhựa, chất thuộc da polyme hoặc chất thuộc da loại thực vật.

- Chất thuộc da vô cơ được sử dụng về cơ bản là muối crom(III), nhưng cả muối nhôm, ziricon và sắt.

- Chất thuộc da tổng hợp được sử dụng bao gồm ví dụ: sản phẩm ngưng tụ của các chất thơm sulfonat hóa với aldehyt và/hoặc keton và tùy ý còn với ure và/hoặc các dẫn xuất của nó và tùy ý chất thơm không sulfonat hóa. Chất thơm sulfonat hóa bao gồm, ví dụ: axit naphthalensulfonic, axit phenolsulfonic, sản phẩm sulfonat hóa của ditolyl ete, của biphenyl, của terphenyl, và cả 4,4'-dihydroxydiphenylsulfon và benzen- và cả axit toluensulfonic. Aldehyt và/hoặc keton được hiểu là các loại béo, vòng béo và thơm, ưu tiên đối với loại béo, trong khi đặc biệt ưu tiên đối với formaldehyt và cả các chất tương tự khối lượng phân tử thấp của nó. Chất thơm không sulfonat hóa là phenol, ditolyl ete, dihydroxytolyl ete, dihydroxyditolyl sulfon và cả axit hydroxybenzoic. Các dẫn xuất ure hữu ích bao gồm melamin, dimetylolure và guanidin.

- Các chất thuộc da tổng hợp khác là, ví dụ, các sản phẩm ngưng tụ của axit ditolyl ete sulfonic và 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfon, và cả các sản phẩm ngưng tụ của naphthalen sulfonat hóa và phenol sulfonat hóa hoặc 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfon với formaldehyt hoặc sản phẩm đồng ngưng tụ của ditolyl ete sulfonat hóa, phenol sulfonat hóa, ure và phenol với formaldehyt.

- Chất thuộc da loại nhựa tốt hơn là các sản phẩm đa ngưng tụ của melamin, dixyandiamit, ure, ligninsulfonat với formaldehyt hoặc glutaraldehyt.

- Chất thuộc da loại thực vật là chiết xuất thực vật và bao gồm, ví dụ, chất chiết hạt dẻ, cây trinh nữ, tara và cây mè riu. Các chất thuộc da loại thực vật khác thu được từ thực vật hoặc các bộ phận thực vật như quả, ví dụ cây ôliu, hoặc cây đại hoàng, hoặc lá, vỏ, rễ, gỗ bằng cách chiết hoặc bằng các quá trình biến đổi enzym và/hoặc hóa chất.

Thuộc lại:

VI. Các bước xử lý khác bằng chất thuộc lại hữu cơ, chất làm mềm, tùy ý cả nhuộm và cả làm kị nước.

VII. Sấy khô và cả hoàn thiện da: tháo nước, sấy khô huyền phù, điều hòa, treo trên cọc và tùy ý đánh bóng bề mặt.

Trong thao tác thuộc lại, trong bước VI., thường thì việc làm kị nước bằng chế phẩm xử lý làm cho da kị nước thu được bằng phương pháp theo sáng chế hoặc bằng thể phân tán chứa nước theo sáng chế được thực hiện.

Một khả năng nữa bao gồm việc sử dụng màu xanh ướt (da sau khi thuộc bằng crom) làm điểm khởi đầu cho quá trình được mô tả ở trên.

Mô tả chi tiết về các bước vận hành cần thiết được tìm thấy trong các ví dụ.

Đặc tính đặc biệt mong muốn đối với da được xử lý là tính đồng nhất của da được xử lý về độ dày, độ mềm, độ chặt và độ đàn hồi, màu sắc không có đốm và cả không có cảm giác khó chịu khi sờ tay, hạt lông léo và các đặc tính không mong muốn khác. Tốt hơn là không nên có những tác động bất lợi đến khả năng nhuộm màu và khả năng thuộc của da thu được hoặc đến bề mặt của da.

Việc thuộc lại như vậy thường được tiến hành đồng thời với nhuộm và làm mềm trong một bước.

Việc xử lý bằng chế phẩm xử lý làm cho da kị nước thu được theo phương pháp theo sáng chế cho phép việc thuộc lại và tùy ý làm mềm và nhuộm được thực hiện trong một trống và trong một thao tác.

Chế phẩm xử lý làm cho da kị nước thu được bằng phương pháp theo sáng chế hoặc thể phân tán chứa nước theo sáng chế được sử dụng trong phương pháp thuộc da nằm trong khoảng từ 2 đến 15% khối lượng, tốt hơn là 3 đến 10% khối lượng, tính theo khối lượng đã được cạo lông.

Phương pháp thuộc da cũng có thể được sử dụng với các chất làm kị nước được ưu tiên dựa trên polysiloxan, ngoài chế phẩm xử lý làm cho da kị nước thu được bằng phương pháp theo sáng chế hoặc thể phân tán chứa nước theo sáng chế.

Các chất làm kị nước thích hợp dựa trên polysiloxan là đã biết. Các chất làm kị nước được ưu tiên dựa trên polysiloxan là các polysiloxan chứa carboxyl mà có thể chuyển đổi thành thể phân tán chứa nước nhờ kiềm.

Đặc biệt ưu tiên đối với polysiloxan trong WO 2011/147959, chứa các đơn vị cấu trúc 1,3-dihydroxyalkyl và có thể xử lý thành chế phẩm chứa nước.

Lượng trong đó các chất làm kị nước dựa trên polysiloxan được sử dụng trong phương pháp thuộc da nằm trong khoảng từ 2 đến 15% khối lượng, tốt hơn là từ 3 đến 10% khối lượng và tốt hơn nữa là từ 3 đến 6% khối lượng, tính theo khối lượng đã được cạo lông.

Các chất làm kị nước dựa trên polysiloxan tốt hơn là được sử dụng dưới dạng nhũ tương hoặc thể phân tán chứa nước, tốt hơn nữa là dưới dạng các vi nhũ tương hoặc đại nhũ tương.

Các polysiloxan và chế phẩm xử lý làm cho da kị nước thu được sau bước d) có thể sử dụng được trong cùng một lần nổi, cùng một lúc hoặc liên tiếp. Điều này có ưu điểm là tỷ lệ định lượng của hai thành phần kị nước tương ứng với nhau có thể điều chỉnh được để đáp ứng rất nhiều yêu cầu làm kị nước.

Đây là ưu điểm rất lớn bởi vì, trái ngược với tỷ lệ pha trộn có thể lựa chọn một cách tự do nêu trên, chỉ có một tỷ lệ pha trộn cố định duy nhất là có thể thực hiện được với một thành phần chế phẩm xử lý làm cho da kị nước.

Sáng chế còn đề xuất da thu được bằng phương pháp thuộc da mà mỗi phương pháp sử dụng chế phẩm xử lý làm cho da kị nước thu được bằng phương pháp theo sáng chế hoặc thể phân tán chứa nước theo sáng chế.

Da thu được tốt hơn là có giá trị MAESER lớn hơn 15 000, tốt hơn nữa là lớn hơn 30 000 và tốt nhất là lớn hơn 50 000, và/hoặc độ hấp thụ nước tĩnh nhỏ hơn 35%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 30%, như được đo theo ASTM D-2099-70.

Ví dụ thực hiện sáng chế

I) Phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kỵ nước theo cách của sáng chế

Ví dụ 1

130 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) ban đầu được nạp ở 140°C trong môi trường nitơ. Monome được điều chế ở dạng hỗn hợp gồm 130 g Stearyl metacrylat 1618 F (từ BASF SE), 70 g axit acrylic tinh khiết 98% (từ Acros) và 1,2 g axit oleic (từ Aldrich), trong khi dung dịch chứa 6 g di-tert-butyl peroxit (từ Merck) trong 20 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) làm dung dịch khơi mào.

Để bắt đầu phản ứng một cách thích hợp, 10 g hỗn hợp monome được bổ sung vào lượng nạp ban đầu của dầu trắng và, sau khi làm đồng nhất, phần còn lại của hỗn hợp monome nói trên được bổ sung trong 2 giờ trong điều kiện khuấy đồng thời với dung dịch khơi mào nói trên. Tiếp tục khuấy ở 140°C trong 2 giờ sau khi trộn.

Sau hai giờ, mẻ này được để nguội xuống 100°C và trộn với 1440,7 g nước đã khử khoáng. Sau khi trộn với nước, 77,8 g dung dịch nước natri hydroxit 50% được pha loãng với 100 g nước đã khử khoáng được bổ sung vào.

Sau một giờ khuấy ở 80 đến 90°C, chân không được áp dụng để ngăn sự bay hơi và 600 g nước được trộn vào để điều chỉnh hàm lượng rắn thành 20%.

200 g thể phân tán thu được được trộn với 50 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) và xử lý bằng T 25 B Ultra-Turrax từ IKA ở 300 vòng/phút trong 10 phút. Cỡ hạt trung bình của thể phân tán đo được là 1,397 μm bằng phương pháp tán xạ ánh sáng động (sử dụng LS 230 từ Beckman Coulter).

Ví dụ 2

130 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) ban đầu được nạp ở 140°C trong môi trường nitơ. Monome được điều chế ở dạng hỗn hợp gồm 130 g Stearyl metacrylat 1618 F (từ BASF SE), 70 g axit acrylic tinh khiết 98% (từ Acros) và 1,2 g axit oleic (từ Aldrich),

trong khi dung dịch chứa 6 g di-tert-butyl peroxit (từ Merck) trong 20 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) làm dung dịch khơi mào.

Để bắt đầu phản ứng một cách thích hợp, 10 g dung dịch monome được bổ sung vào lượng nạp ban đầu của dầu trắng và, sau khi làm đồng nhất, phần còn lại của hỗn hợp monome nói trên được bổ sung trong 2 giờ trong điều kiện khuấy đồng thời với dung dịch khơi mào nói trên.

Tiếp tục khuấy trong 2 giờ sau khi trộn. Sau một giờ đầu tiên, 546 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) được phối trộn.

Hai giờ tiếp theo, làm nguội xuống 100°C và trộn 1274,3 g nước đã khử khoáng, gia nhiệt sơ bộ đến 80 đến 90°C, cho đến khi đồng nhất. Sau khi trộn với nước, 77,8 g dung dịch nước natri hydroxit 50% được pha loãng với 100 g nước đã khử khoáng được bổ sung vào.

Sau một giờ khuấy ở 80 đến 90°C, áp dụng chân không để ngăn sự bay hơi và điều chỉnh hàm lượng chất rắn thành 40%.

Để cắt, thể phân tán thu được được xử lý sau bằng T 25 B Ultra-Turrax từ IKA với mức cài đặt cao nhất trong 10 phút.

Cỡ hạt trung bình của thể phân tán đo được là 1,687 μm (phương pháp xác định và thiết bị tương ứng với Ví dụ 1).

Ví dụ 3

263,6 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) ban đầu được nạp ở 140°C trong môi trường nitơ.

Monome được điều chế ở dạng hỗn hợp gồm 47,2 g Stearyl metacrylat 1618 F (từ BASF SE), 25,5 g axit acrylic tinh khiết 98% (từ Acros) và 3,5 g 1-butanol (từ Alfa-Aesar), trong khi dung dịch chứa 2,1 g di-tert-butyl peroxit (từ Merck) trong 20 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) làm dung dịch khơi mào.

Để bắt đầu phản ứng một cách thích hợp, 9,8 g hỗn hợp monome được bổ sung vào lượng nạp ban đầu của dầu trắng và, sau khi làm đồng nhất, phần còn lại của hỗn hợp monome nói trên được bổ sung trong 2 giờ trong điều kiện khuấy đồng thời với dung dịch khơi mào nói trên. Tiếp tục khuấy ở cùng nhiệt độ trong 2 giờ sau khi trộn.

Hai giờ tiếp theo, làm nguội xuống 100°C và trộn 560,0 g nước đã khử khoáng, gia nhiệt sơ bộ đến 80 đến 90°C , cho đến khi đồng nhất. Sau khi trộn với nước, 28,2 g dung dịch nước natri hydroxit 50% được pha loãng với 100 g nước đã khử khoáng được bổ sung vào.

Sau một giờ khuấy ở 80 đến 90°C , chân không được áp dụng để ngăn sự bay hơi và 44,3 g nước được trộn vào để điều chỉnh hàm lượng rắn thành 36%.

Thể phân tán được làm loãng thành 20% hàm lượng chất rắn vì lý do độ nhớt được xử lý hai lần bằng thiết bị Micro Fluidizer từ Micro Fluidics ở 1100 bar (1bar = 10^5 Pa). Cỡ hạt trung bình của thể phân tán đo được là 0,133 μm (phương pháp xác định và thiết bị tương ứng với Ví dụ 1).

Ví dụ 4

130 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) ban đầu được nạp ở 140°C trong môi trường nitơ.

Monome được điều chế ở dạng hỗn hợp gồm 130 g Stearyl metacrylat 1618 F (từ BASF SE), 70 g axit acrylic tinh khiết 98% (từ Acros) và 1,2 g axit oleic (từ Aldrich), trong khi dung dịch chứa 6 g di-tert-butyl peroxit (từ Merck) trong 20 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) làm dung dịch khơi mào.

Để bắt đầu phản ứng một cách thích hợp, 10 g dung dịch monome được bổ sung vào lượng nạp ban đầu của dầu trắng và, sau khi làm đồng nhất, phần còn lại của hỗn hợp monome nói trên được bổ sung trong 2 giờ trong điều kiện khuấy đồng thời với dung dịch khơi mào nói trên.

Tiếp tục khuấy trong hai giờ sau khi trộn. Sau một giờ đầu tiên, 546 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) được phối trộn.

Sau hai giờ, mẻ này được để nguội xuống 90°C và dung dịch trong được rút ra.

Cốc mở bằng thủy tinh ban đầu được nạp 230,4 g nước, tiếp đó trộn với 13,2 g dung dịch nước natri hydroxit 50%. Hỗn hợp này được khuấy bằng đĩa hòa tan đường kính 70 mm ở tốc độ thấp. Sau đó, bổ sung ở dạng luồng phun nhẹ của 150,8 g polyme được điều chế như được mô tả trong Ví dụ 5 và được hòa tan trong dầu trắng, và tốc độ được tăng từ từ thành 3000 vòng/phút.

Thể phân tán thu được (với hàm lượng chất rắn là 39,9%) sau đó được xử lý sau bằng thiết bị làm đồng nhất áp suất cao Gaulin 15M 8TA hai lần ở áp suất 200 bar và sau đó một lần nữa ở áp suất 500 bar.

Cỡ hạt trung bình của thể phân tán đo được là 5,448 μm (phương pháp xác định và thiết bị tương ứng với Ví dụ 1).

Ví dụ 5

130 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) ban đầu được nạp ở 140°C trong môi trường nitơ.

Monome được điều chế ở dạng hỗn hợp gồm 130 g Stearyl metacrylat 1618 F (từ BASF SE), 70 g axit acrylic tinh khiết 98% (từ Acros) và 1,2 g axit oleic (từ Aldrich), trong khi dung dịch chứa 6 g di-tert-butyl peroxit (từ Merck) trong 20 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) làm dung dịch khơi mào.

Để bắt đầu phản ứng một cách thích hợp, 10 g dung dịch monome được bổ sung vào lượng nạp ban đầu của dầu trắng và, sau khi làm đồng nhất, phần còn lại của hỗn hợp monome nói trên được bổ sung trong 2 giờ trong điều kiện khuấy đồng thời với dung dịch khơi mào nói trên.

Tiếp tục khuấy trong hai giờ sau khi phối trộn. Sau một giờ đầu tiên, 546 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) được phối trộn.

Sau hai giờ, mẻ này được để nguội xuống 90°C. Sau đó, 2059,3 g nước đã khử khoáng được phối trộn trong điều kiện khuấy, tiếp đó khuấy cho đến khi đồng nhất. Sau đó, 77,8 g dung dịch nước natri hydroxit 50% được hòa tan trong 100 g nước được cho chảy và hỗn hợp phản ứng được khuấy tiếp ở 80 đến 90°C trong một giờ và sau đó ngăn bay hơi trong chân không trong thời gian ngắn.

Thể phân tán 30% được xử lý bằng đĩa hòa tan đường kính 70 mm ở 4000 vòng/phút trong 5 phút. Cỡ hạt trung bình của thể phân tán đo được là 3,102 μm (phương pháp xác định và thiết bị tương ứng với Ví dụ 1).

Ví dụ 6

180 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) ban đầu được nạp trong bình ba cổ được khuấy ở 140°C trong môi trường nitơ.

Monome được điều chế ở dạng hỗn hợp gồm 70 g Stearyl metacrylat 1618 F (từ BASF SE), 130 g axit acrylic tinh khiết 98% (từ Acros) và 3,6 g axit oleic (từ Aldrich), trong khi dung dịch chứa 6 g di-tert-butyl peroxit (từ Merck) trong 20 g dầu trắng 285 (từ Parafluid) làm dung dịch khơi mào.

Để bắt đầu phản ứng một cách thích hợp, 10 g dung dịch monome được bổ sung vào lượng nạt ban đầu của dầu trắng và, sau khi làm đồng nhất, phần còn lại của hỗn hợp monome nói trên được bổ sung trong 2 giờ đồng thời với dung dịch khơi mào nói trên.

Sau khi tăng rõ rệt về độ nhớt, 250 g dầu trắng được bổ sung vào tiếp. Sau đó, khuấy thêm hai giờ nữa ở 140°C.

Sau hai giờ, mẻ này được để nguội xuống 90°C. Sau đó, 436,6 g nước đã khử khoáng được phối trộn trong điều kiện khuấy, tiếp đó khuấy cho đến khi đồng nhất. Sau đó, 60 g dung dịch nước natri hydroxit 50% được cho chạy và hỗn hợp phản ứng được khuấy tiếp ở 80 đến 90°C trong một giờ. Trong thời gian này, toàn bộ 1300 ml nước đã khử khoáng được phối trộn để làm giảm độ nhớt. Sau đó, ngăn sự bay hơi trong chân không trong thời gian ngắn.

Thế phân tán 26% được xử lý bằng đĩa hòa tan đường kính 70 mm ở 4000 vòng/phút trong 5 phút. Cỡ hạt trung bình của thế phân tán đo được là 2,756 µm (phương pháp xác định và thiết bị tương ứng với Ví dụ 1).

II) Các ví dụ thực hiện

Thuộc da bằng cách sử dụng chế phẩm xử lý làm cho da kỹ nước thu được theo các ví dụ 1-6

Nguyên liệu ban đầu là da bò xanh ẩm đã được thuộc da bằng crom chứa khoảng 2,5% crom(III) oxit và có độ dày đã cạo lông là 1,5 đến 2,0 mm; việc xử lý diễn ra trong trống quay thông thường.

Các bước thao tác sau đây được thực hiện theo trình tự (các chi tiết ở dạng % được tính theo khối lượng đã cạo lông của da xanh ẩm):

A. Rửa bằng axit với 200% nước và 0,2% axit formic 85%. (Thời gian yêu cầu: 15 phút):

- Điều chỉnh độ pH của dịch lỏng đến mức cuối cùng: 3,3.
- Tháo dịch nổi.

B. Thuộc lại, giai đoạn thứ nhất (tổng thời gian yêu cầu: 240 phút)

Phối trộn 100% nước và

2% chất thuộc lại chứa syntan và crom bền màu (Blancorol RC, LANXESS)

2% crom(III) sulfat, (Chromosal B, LANXESS),

1,5% chất thuộc lại dạng anion bền màu (Tanigan PAK, LANXESS),

1,0% natri format,

1,0% natri bicacbonat,

3,0% chất thuộc da thay thế đa ngưng tụ tổng hợp (Tanigan F, LANXESS),

Điều chỉnh độ pH của dịch lỏng đến mức cuối cùng: 5,0.

Tháo dịch nổi.

C. Thuộc lại, nhuộm màu (tổng thời gian yêu cầu: 240 phút):

Phối trộn 50% nước và

4,0% chất thuộc lại trên cơ sở copolyme acrylat (Leukotan 8090 LANXESS),

4,0% chất chiết hạt dễ, được tạo ngọt,

4,0% chất thuộc da thay thế đa ngưng tụ tổng hợp (Tanigan F, LANXESS),

4,0% chất thuộc da loại nhựa anion (Retingan R 7, LANXESS),

1,0% chất thuộc da đa ngưng tụ tổng hợp (Tanigan PR, LANXESS),

3,0% thuốc nhuộm (Baygenal Yellow Brown 3G, LANXESS),

5,0% chế phẩm xử lý làm cho da kỵ nước theo mỗi trong số các ví dụ 1-6

4,0% chất làm kỵ nước trên cơ sở polysiloxan (Levotan W, LANXESS)

D. Mài (tổng thời gian yêu cầu: 60 phút):

Phối trộn 100% nước và

1,1% axit formic 85% và sau 30 phút

1,1% axit formic 85%.

Điều chỉnh độ pH của dịch lỏng đến mức cuối cùng: 3,4 đến 3,6.

Tháo dịch nổi.

E. Rửa (tổng thời gian yêu cầu: 10 phút):

Phối trộn 300% nước.

Tháo dịch nổi.

F. Cố định (tổng thời gian yêu cầu: 90 phút):

Phối trộn 300% nước và

2% crom(III) sulfat cải biến (Chromosal BF, LANXESS) và sau 30 phút một lần nữa

2% crom(III) sulfat cải biến.

Điều chỉnh độ pH của dịch lỏng đến mức cuối cùng: 3,3.

Sau 60 phút tháo dịch nổi.

G. Rửa (tổng thời gian yêu cầu: 10 phút):

Phối trộn 300% nước.

Tháo dịch nổi.

H. Rửa (tổng thời gian yêu cầu: 10 phút):

Phối trộn 300% nước.

Tháo dịch nổi.

I. Rửa (tổng thời gian yêu cầu: 10 phút):

Phối trộn 300% nước.

Tháo dịch nổi.

J. Hoàn thiện:

Sau khi ráo nước, da được treo trên khung ngựa qua đêm, sau đó dựng cọc, sấy khô huyền phù, buộc vào cọc.

Da thu được là mềm, chắc hạt, thể hiện một mặt hạt mịn và có cảm giác dễ chịu khi sờ. Không thể phát hiện sự khác biệt về màu sắc giữa mặt hạt và mặt thịt.

Để xác định tính chất làm kị nước của chúng, đặc biệt là khả năng chống nước chảy qua của chúng, da đã được thử nghiệm MAESER (phù hợp với tiêu chuẩn ASTM D 2099-70). Trong thử nghiệm này, độ chống thấm của da được xử lý bằng chế phẩm xử lý làm cho da kị nước được thử nghiệm trong điều kiện uốn cong cố định mẫu thử da cắt theo khuôn. Thử nghiệm này mô phỏng áp lực đặt lên da làm giày hoặc ủng đi dạo trong môi trường ẩm ướt (cỏ ướt cao, vùng nước, bùn).

Giá trị MAESER > lớn hơn 15 000 là tiêu chuẩn tối thiểu của quân đội Hoa Kỳ đối với da giày không thấm nước. Độ hấp thụ nước tính lên tới 30% được coi là chấp nhận được đối với tiêu chuẩn công nghiệp.

Cuối cùng, 4 mẫu thử được cắt theo khuôn ra khỏi mỗi miếng da, hai mẫu theo chiều dọc và hai mẫu thử theo chiều ngang. Ngoài ra, sự hấp thụ nước tính đã được xác định.

Bảng 1:

Ví dụ	Cỡ hạt trung bình μm	Giá trị MAESER trung bình	Giá trị MAESER riêng lẻ	Độ hấp thụ nước tính [%]
1	1,397	>50000	4x >50000	26,6
2	1,687	42175	39000,29700, 2x 50000	32,8
3	0,133	>50000	4x >50000	24,7
4	5,448	32900	12800,22300,46500,>50000	32,1
5	3,102	39750	1x9000, 3x>50000	23,8
6	2,756	14495	11500,17400,13550,15530	42,7

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế chế phẩm xử lý làm cho da kị nước bao gồm các bước:

a) copolyme hóa được bắt đầu với các gốc tự do của

i) ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó, và

ii) ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một,

b) trộn hỗn hợp phản ứng thu được sau bước a) với nước,

c) tạo muối ít nhất một số nhóm carboxyl trong hỗn hợp phản ứng thu được sau bước b) bằng bazơ, và

d) cắt hỗn hợp phản ứng thu được sau bước c) thành cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 0,05 đến 10 μm ,

trong đó bước a) được thực hiện trong môi trường phản ứng là dầu và trong đó môi trường trong bước a) chứa khí oxy hóa với lượng nhỏ hơn 0,1% thể tích.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó của thành phần i) được chọn từ nhóm gồm axit acrylic, axit metacrylic, axit itaconic, axit fumaric và axit maleic và cả các dẫn xuất của chúng, tốt hơn là các anhydrit, tốt hơn nữa là anhydrit maleic, và các muối kim loại kiềm, tốt hơn là natri acrylat, và các hỗn hợp của chúng.

3. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 và 2, khác biệt ở chỗ ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một của thành phần ii) được chọn từ nhóm gồm octyl acrylat, octyl metacrylat, 2-ethylhexyl acrylat, 2-ethylhexyl metacrylat, este metacrylic của rượu béo hydro hóa, este acrylic của rượu béo hydro hóa, stearyl metacrylat, stearyl acrylat, hexadexyl acrylat, hexadexyl metacrylat, dodexyl acrylat, dodexyl metacrylat, eicosanyl acrylat, eicosanyl metacrylat, docosanyl metacrylat và docosanyl acrylat và các hỗn hợp của chúng, tốt hơn là từ nhóm gồm hexadexyl acrylat, stearyl metacrylat và các hỗn hợp của chúng.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, khác biệt ở chỗ quá trình copolyme hóa được bắt đầu bằng ít nhất một chất hoạt hóa được chọn từ nhóm gồm tert-butyl hydroperoxit, di-tert-butyl peroxit, dibenzoyl peroxit, peroxit succinic, cumen hydroperoxit, tert-butyl perbenzoat, 2,2-azobis(2-metylbutyronitril), 2,2-azobisisobutyronitril và các hỗn hợp của chúng, tốt hơn là gồm di-tert-butyl peroxit, 2,2-azobis(2-metylbutyronitril) và các hỗn hợp của chúng.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ dầu được sử dụng trong bước a) được chọn từ nhóm gồm dầu tổng hợp, dầu tự nhiên và các hỗn hợp của chúng, tốt hơn là từ dầu tổng hợp, tốt hơn nữa là dầu trắng.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, khác biệt ở chỗ bước a) sử dụng ít nhất một tác nhân chuyển mạch, tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm alkyl mercaptan, este thioglycolic, phenol, các hợp chất chưa bão hòa, tốt hơn là axit oleic, rượu bậc thấp, tốt hơn là n-butanol và tert-butanol, và aldehyt.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, khác biệt ở chỗ tỷ lệ khối lượng của ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó của thành phần i) trên ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một của thành phần ii) là từ 1:10 đến 10:1, tốt hơn là từ 1:7 đến 4:1, tốt hơn nữa là từ 1:4 đến 2:1 và tốt nhất là từ 1:3 đến 1:1.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, khác biệt ở chỗ việc cắt trong bước d) là thành cỡ hạt trung bình từ 0,1 đến 8 μm .

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, khác biệt ở chỗ các chất bổ sung khác được sử dụng trong phương pháp này được chọn từ nhóm gồm dung môi hữu cơ, chất nhũ hóa, chất bảo quản và cả ít nhất một comonome khác của thành phần iii), comonome khác nói trên được sử dụng trong bước a).

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, khác biệt ở chỗ lượng của các thành phần được sử dụng trong các bước a)-d) trong phương pháp, được tính theo tổng lượng chất khô của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d), là như sau:

- ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó của thành phần i):

3,0 đến 25,0% khối lượng, tốt hơn là 5,0 đến 20,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 5,0 đến 10,0% khối lượng,

- ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một của thành phần ii):

8,0 đến 20,0% khối lượng, tốt hơn là 10,0 đến 20,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 10,0 đến 15,0% khối lượng,

- ít nhất một chất hoạt hóa:

0,12 đến 5% khối lượng, tốt hơn là 0,35 đến 2,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 0,42 đến 1,0% khối lượng,

- ít nhất một tác nhân chuyển mạch:

0,02 đến 2,0% khối lượng, tốt hơn là 0,05 đến 1,2% khối lượng, tốt hơn nữa là 0,08 đến 1,0% khối lượng,

- ít nhất một bazơ:

1,8 đến 7,0% khối lượng, tốt hơn là 2,1 đến 6,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 3,0 đến 4,5% khối lượng,

- dầu:

50,0 đến 87,0% khối lượng, tốt hơn là 60,0 đến 82,5% khối lượng, tốt hơn nữa là 63,0 đến 81,5% khối lượng, và

- các chất bổ sung khác:

0,0 đến 8,0% khối lượng, tốt hơn là 0,0 đến 5,0% khối lượng, tốt hơn nữa là 0,0 đến 2,0% khối lượng.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, khác biệt ở chỗ phương pháp này sử dụng dung môi hữu cơ với lượng nhỏ hơn 2% khối lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 1% khối lượng và tốt hơn nữa là nhỏ hơn 0,5% khối lượng, so với tổng lượng chất khô của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d).

12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, khác biệt ở chỗ phương pháp này sử dụng chất nhũ hóa với lượng nhỏ hơn 2% khối lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 1% khối lượng và tốt hơn nữa là nhỏ hơn 0,5% khối lượng, so với tổng lượng chất khô của hỗn hợp phản ứng thu được sau bước d).

13. Chế phẩm xử lý làm cho da kỵ nước thu được bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12.

14. Thê phân tán chứa nước để thuộc da chứa:

- ít nhất một copolyme thu được bằng cách copolyme hóa được bắt đầu với các gốc tự do của ít nhất một axit carboxylic chưa bão hòa etylen hoặc các dẫn xuất của nó của thành phần i) với ít nhất một (met)acrylat của rượu có từ 8 đến 22 nguyên tử C bão hòa bậc một, của thành phần ii), và

- ít nhất một dầu,

trong đó cỡ hạt trung bình của thê phân tán là từ 0,05 đến 10 μm , tốt hơn là từ 0,1 đến 8 μm .

15. Phương pháp thuộc da bằng cách sử dụng chế phẩm xử lý làm cho da kỵ nước theo điểm 13 hoặc thê phân tán chứa nước theo điểm 14.

16. Da thu được bằng phương pháp theo điểm 15.

17. Da theo điểm 16, khác biệt ở chỗ chúng có giá trị MAESER lớn hơn 15 000, tốt hơn là lớn hơn 30 000 và tốt hơn nữa là lớn hơn 50 000, và/hoặc độ hấp thụ nước tĩnh nhỏ hơn 35%, tốt hơn là nhỏ hơn 30%, như được xác định theo ASTM D-2099-70.