



(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)



1-0049808

(51)^{2022.01} C08L 83/04; D06M 101/32; D06M 101/34; D06N 3/12; D06M 15/643; D06N 3/00; D06N 3/04; C09D 183/04; D06M 15/263 (13) B

(21) 1-2023-00346

(22) 16/11/2021

(86) PCT/US2021/059433 16/11/2021

(87) WO2022/173478 18/08/2022

(30) 63/149,422 15/02/2021 US

(45) 25/08/2025 449

(43) 25/12/2023 429A

(73) Dow Silicones Corporation (US)

2200 West Salzburg Road, Midland, MI 48686-0994, United States of America

(72) STRACKE, Jordan (US); LIU, Yihan (US).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) NHỮ TƯƠNG NƯỚC BAO GỒM MẠNG LƯỚI THẨM THẤU XEN KẼ CỦA NHỰA SILIC VÀ POLYME HỮU CƠ, PHƯƠNG PHÁP TẠO NHỮ TƯƠNG VÀ SẢN PHẨM DỆT MAY

(21) 1-2023-00346

(57) Sáng chế đề cập đến nhũ tương nước bao gồm pha nước liên tục và pha dầu không liên tục chứa các hạt có mạng lưới thẩm thấu xen kẽ (IPN) bao gồm: i) nhựa MQ, ii) polysiloxan hữu cơ và iii) polyme hữu cơ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến nhũ tương nước bao gồm pha dầu không liên tục của các hạt có mạng lưới thẩm thấu xen kẽ của nhựa silic và polyme hữu cơ. Những nhũ tương này cho thấy tính hữu dụng đặc biệt trong việc xử lý sản phẩm dệt may để cải thiện khả năng chống thấm nước.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các sản phẩm dệt may chẳng hạn như vải được sử dụng trong quần áo thường được xử lý để chống thấm nước. Mặc dù các flopolyme đã từng được sử dụng trong các phương pháp xử lý như vậy, nhưng những lo ngại về môi trường và sức khỏe đã hạn chế việc sử dụng chúng. Những nỗ lực gần đây hơn đã tập trung vào việc sử dụng các chế phẩm silicon (polysiloxan hữu cơ). Một ví dụ thương mại là sản phẩm mang nhãn hiệu DOWSIL™ IE-8749 của Công ty Hóa chất Dow. Sản phẩm này có thể được kết hợp với chất liên kết ngang isoxyanat bị chặn và chất thẩm thấu glycol để điều chế dung dịch cuối cùng theo công thức được áp dụng cho sản phẩm dệt may và xử lý ở nhiệt độ cao, ví dụ như ở 160°C trong vài phút.

Tài liệu sáng chế US2019/0375897 mô tả chất kháng nước gốc silicon khác bao gồm silicon biến tính amino, nhựa silic và hợp chất isoxyanat đa chức năng.

Sự kết hợp của nhũ tương silicon chứa nước với chất kết dính hữu cơ cũng đã được mô tả. Ví dụ, tài liệu sáng chế US2019/0382581 mô tả nhũ tương nước bao gồm các hạt nhựa silic với chất mang siloxan cùng với chất kết dính hữu cơ. Mặc dù hướng đến việc sử dụng trong màng và lớp phủ, tài liệu viện dẫn này bao gồm tài liệu viện dẫn chuyển tiếp cho các ứng dụng da và sản phẩm dệt may. Tương tự, tài liệu sáng chế US2020/0332148 mô tả nhũ tương nước để xử lý sản phẩm dệt may bao gồm silicon biến tính amino, nhựa silic và polysiloxan hữu cơ (ví dụ, polydimethylpolysiloxan, decamethylcyclo-pentasiloxan, octamethyl xyclotetrasiloxan, v.v.). Tài liệu viện dẫn này mô tả thêm việc bao gồm este của axit poly(meth)acrylic. Trong cả hai ấn phẩm, polyme vô cơ (nhựa silic và polysiloxan hữu cơ) và polyme hữu cơ có mặt dưới dạng

các hạt riêng biệt trong nhũ tương. Những loại nhũ tương này đã không mang lại sự kết hợp mong muốn giữa độ bền và độ mềm. Ngành công nghiệp này đang tiếp tục tìm kiếm các chế phẩm kháng nước cải tiến và các phương pháp xử lý sản phẩm dệt may liên quan.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các tác giả của sáng chế đã phát hiện ra rằng việc sử dụng nhũ tương nước bao gồm pha dầu không liên tục chứa các hạt có mạng lưới thẩm thấu xen kẽ của polyme vô cơ (nhựa silic và polysiloxan hữu cơ) và polyme hữu cơ mang lại hiệu quả vượt trội so với nhũ tương bao gồm các thành phần này dưới dạng các hạt riêng biệt.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất nhũ tương nước bao gồm pha nước liên tục và pha dầu không liên tục chứa các hạt có mạng lưới thẩm thấu xen kẽ (IPN) bao gồm: i) nhựa trimethylsiloxysilicat (MQ), ii) polysiloxan hữu cơ và iii) polyme hữu cơ. Theo khía cạnh khác của sáng chế, nhũ tương theo sáng chế về cơ bản không chứa flopolyme và/hoặc siloxan mạch vòng như octamethylcyclotetrasiloxan (D4), decamethylcyclopentasiloxan (D5) và dodecamethylcyclohexasiloxan (D6). Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp để tạo ra nhũ tương này. Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý sản phẩm dệt may. Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất sản phẩm dệt may được xử lý bằng nhũ tương theo sáng chế. Nhiều phương án theo sáng chế đã được mô tả.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “sản phẩm dệt may” được dùng để chỉ vật liệu mềm dẻo bao gồm mạng lưới sợi tự nhiên hoặc sợi tổng hợp. Các loại sợi đại diện bao gồm bông, lanh, gai dầu, tơ tằm, len, tơ nhân tạo, xellulozơ, vải lanh, ni lông, polypropylen, chất đồng trùng hợp polyether-polyurea (ví dụ, “spandex”) và polyeste. “Sản phẩm dệt may” cụ thể bao gồm các loại vải không dệt và vải dệt được sản xuất bằng cách dệt, đan, trải, kết, khâu, móc hoặc liên kết các loại sợi này. Theo các phương án được chọn của sáng chế, vải được quan tâm là loại vải được sử dụng để sản xuất quần áo (ví dụ, quần áo), với mong muốn có độ mềm, khả năng chống nước và độ bền sau khi làm sạch nhiều lần (giặt, giặt khô, v.v.).

Như đã giới thiệu ở trên, nhũ tương theo sáng chế bao gồm pha nước liên tục bao gồm nước. Nước có thể từ bất kỳ nguồn nào và có thể được tinh chế tùy ý, ví dụ như thông qua kỹ thuật lọc, chưng cất, thẩm thấu ngược, v.v. Như sẽ được mô tả đầy

đủ hơn, nhũ tương còn bao gồm chất hoạt động bề mặt. Ngoài ra, chất hoạt động bề mặt có thể được gọi là chất nhũ hóa và thường dùng để nhũ hóa pha (dầu) không liên tục trong pha nước của nhũ tương.

Pha dầu không liên tục của nhũ tương bao gồm: i) nhựa MQ, ii) polysiloxan hữu cơ và iii) polyme hữu cơ. Các polyme của pha dầu không liên tục bao gồm một mạng lưới polyme thấm thấu xen kẽ. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “mạng polyme thấm thấu xen kẽ” (IPN) đề cập đến vật liệu polyme bao gồm hai hoặc nhiều mạng (polyme) mà ít nhất là một phần được xen kẽ (ví dụ, rời về mặt vật lý) ở quy mô phân tử nhưng không được liên kết cộng hóa trị với nhau. Việc thiếu liên kết cộng hóa trị phân biệt IPN với copolyme khối và copolyme ghép. Sự hiện diện của sự rời vật lý giữa các mạng ngăn chặn sự trượt và chảy; tuy nhiên, việc thiếu liên kết cộng hóa trị cho phép một số di chuyển (tức là, sự tách) mạng này khỏi mạng khác. Các IPN theo sáng chế cũng có thể được gọi là kết hợp hoặc pha trộn loại I. Như sẽ được mô tả chi tiết hơn, các IPN hiện tại được điều chế bằng cách hấp thụ các monome hữu cơ vào trong pha polyme vô cơ (nhựa MQ và polysiloxan hữu cơ), sau đó polyme hóa tại chỗ các monome hữu cơ để tạo thành một polyme hữu cơ ít nhất được xen kẽ một phần trong polyme vô cơ. Cụ thể hơn, pha dầu không liên tục được điều chế bằng cách nhũ hóa nhựa MQ và polysiloxan hữu cơ cùng với các monome hữu cơ. Các thành phần này thường có thể trộn lẫn với nhau (nghĩa là tạo thành hỗn hợp trong suốt về mặt quang học khi nhìn bằng mắt thường), nhưng khi polyme hóa, polyme hữu cơ mới sinh (“pha hữu cơ”) trở nên không thể trộn lẫn với nhựa MQ và polysiloxan hữu cơ (“pha silicon” hoặc “pha vô cơ”). Mặc dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, người ta tin rằng khi được sử dụng để xử lý sản phẩm dệt may, pha silicon cung cấp khả năng chống thấm nước trong khi pha hữu cơ cung cấp chất gia cố cho lớp phủ sản phẩm dệt may thu được và giảm lượng pha silicon di chuyển khỏi sản phẩm dệt may trong quá trình rửa và sấy khô. Đối với pha silicon, nhựa MQ được cho là có khả năng chống thấm nước tốt. Polysiloxan hữu cơ được cho là mang lại tác dụng làm mềm khi được sử dụng ở các tỷ lệ cụ thể với nhựa MQ. Điều quan trọng là, nhựa MQ không liên kết cộng hóa trị với polyme hữu cơ. Điều này cho phép nhựa MQ di chuyển và cung cấp khả năng chống thấm nước được cải thiện.

i) Nhựa MQ (nhựa trimethylsiloxysilicat):

Tốt hơn là, các hạt pha dầu không liên tục theo sáng chế bao gồm ít nhất 10% khối lượng (ví dụ, 10 đến 50% khối lượng) nhựa MQ. Các loại nhựa MQ hữu ích theo sáng chế này bao gồm các loại nhựa đã được biết đến phổ biến có sẵn trên thị trường. Tuy nhiên, điều quan trọng là để điều chế IPN theo sáng chế, nhựa MQ về cơ bản phải không chứa các nhóm chức có khả năng polyme hóa gốc (ví dụ, vinyl, (meth)acrylic) mà nếu có, sẽ tạo thành liên kết cộng hóa trị với monome được sử dụng trong quá trình điều chế chất hữu cơ polyme. Trong ngữ cảnh này, thuật ngữ “về cơ bản không chứa” có nghĩa là ít hơn 1% khối lượng, tốt hơn nữa là ít hơn 0,5% khối lượng và vẫn tốt hơn nữa là 0,0% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của nhựa MQ. Mặc dù vậy, MQ có thể bao gồm các nhóm chức miễn là về cơ bản chúng không tạo thành liên kết cộng hóa trị với các monome hữu cơ trong các điều kiện được sử dụng trong quá trình polyme hóa gốc tự do. Các ví dụ cụ thể về các nhóm chức được chấp nhận bao gồm alkoxy, amino, isoxyanat bị chặn, carbinol, epoxy, hydrocarbyl và hydroxyl. Nhựa MQ theo sáng chế có tỷ lệ số lượng giữa M đơn vị siloxy và Q đơn vị siloxy tốt hơn là lớn hơn 0,7:1 như được xác định bởi ^{29}Si NMR. Tốt hơn là, khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) của nhựa MQ theo sáng chế là từ 8000 đến 50.000 AMU (Dalton). Các ví dụ thương mại đại diện của các loại nhựa như vậy bao gồm: nhựa DOWSIL™ MQ-1600, nhựa DOWSIL™ MQ-1601, nhựa DOWSIL™ 2-7066, nhựa DOWSIL™ MQ-7466 và nhựa DOWSIL™ MQ-7366, tất cả đều có sẵn từ Công ty Hóa chất Dow. Sự kết hợp của các loại nhựa MQ theo sáng chế có thể được sử dụng cùng nhau.

Theo cách này, nhựa silic nói chung có thể được biểu diễn như sau:



trong đó, R^1 - R^6 được chọn độc lập từ hydro, hydroxyl hoặc bất kỳ nhóm hữu cơ nào, ví dụ, nhóm hydrocarbyl được thế hoặc không được thế, nhóm alkoxy, nhóm amino, nhóm axetoxy và nhóm aminoxy và w, x, y và z độc lập từ ≥ 0 đến ≤ 1 , với điều kiện là y và z không đồng thời bằng 0 và $w+x+y+z=1$. Chỉ số w cho biết M đơn vị siloxy, chỉ số x cho biết D đơn vị siloxy, chỉ số y cho biết T đơn vị siloxy và chỉ số z cho biết Q đơn vị siloxy. Lượng của mỗi đơn vị siloxy có trong nhựa được biểu thị bằng phần mol (thông qua chỉ số w, x, y và z) trên tổng số mol của tất cả các đơn vị siloxy M, D, T và Q có trong nhựa silic. Công thức trên không nhằm biểu thị thứ tự cấu trúc của các đơn vị siloxy khác nhau, mà nhằm cung cấp một ký hiệu thuận tiện để mô tả lượng tương đối của từng loại đơn vị siloxy trong nhựa, theo phần mol được mô tả ở trên thông qua

các chỉ số w , x , y và z . Các phần mol của các đơn vị siloxy khác nhau trong nhựa silic có thể được xác định dễ dàng bằng kỹ thuật ^{29}Si NMR. Khi các đơn vị siloxy M và Q chiếm ưu thế, theo quy ước, organosiloxan thu được được gọi là “nhựa MQ”.

Theo các phương án nhất định, nhựa theo sáng chế về cơ bản bao gồm các đơn vị MQ. Thuật ngữ “về cơ bản bao gồm” đề cập đến các đơn vị M và Q trong nhựa, điều đó có nghĩa là $w+z \geq 0,7$, hoặc $w+z \geq 0,85$, cũng có thể là $w+z \geq 0,9$, cũng có thể là $w+z \geq 0,95$, cũng có thể $w+z \geq 0,96$, có thể là $w+z \geq 0,97$, có thể là $w+z \geq 0,98$, có thể là $w+z \geq 0,99$, có thể là $w+z=1$. Vì $w+x+y+z=1$, khi $w+z < 1$, sự cân bằng là do sự có mặt của ít nhất một số phần mol của các đơn vị siloxy D và/hoặc T. Như vậy, nhựa MQ có thể bao gồm ít nhất một số D và/hoặc T đơn vị siloxy dựa trên các chỉ số dưới và phần mol ở trên. Theo các phương án khác, nhựa MQ bao gồm các M và Q đơn vị siloxy.

(Các) nhóm hydrocarbyl, nếu có, được biểu diễn bởi $\text{R}^1\text{-R}^3$ có thể được thế hoặc không được thế một cách độc lập và có thể là chất béo, chất thơm, chất dạng vòng, vòng béo, v.v.. Ngoài ra, (các) nhóm hydrocarbyl được biểu diễn bởi $\text{R}^1\text{-R}^3$ có thể bao gồm một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thay thế các nguyên tử cacbon, ví dụ, N, S hoặc O có thể thay thế C trong (các) nhóm hydrocarbyl được biểu diễn bởi $\text{R}^1\text{-R}^3$. Thuật ngữ “được thay thế” như được sử dụng liên quan đến nhóm hydrocarbyl có nghĩa là, trừ khi được chỉ định khác, một hoặc nhiều nguyên tử hydro trong nhóm hydrocarbyl được thay thế bằng nguyên tử hoặc nhóm thế khác. Các nhóm hydrocarbyl béo không được thế được lấy làm ví dụ là, nhưng không giới hạn ở, các nhóm alkyl như metyl, etyl, propyl, pentyl, octyl, decyl, dodecyl, undecyl, và octadecyl; nhóm xycloalkyl như xyclopentyl và xyclohexyl; nhóm aryl như phenyl, tolyl, xylyl và benzyl; và các nhóm aralkyl như 2-phenyletyl. Các nhóm hydrocarbyl béo không được thế được ưu tiên bao gồm các nhóm metyl.

Các loại nhựa thích hợp có thể được tạo ra trong dung môi hoặc tại chỗ, ví dụ như bằng cách thủy phân một số vật liệu silan. Phương pháp đặc biệt được ưu tiên là thủy phân và ngưng tụ với sự có mặt của dung môi, ví dụ như xylen của tiền chất của đơn vị siloxy hóa trị bốn (ví dụ, tetraorthosilicat, tetraetyl orthosilicat, polyetyl silicat hoặc natri silicat) và tiền chất của các đơn vị trialkylsiloxy hóa trị một (ví dụ, trimethylchlorosilan, trimethylethoxy silan, hexametyldisiloxan hoặc hexametyldisilazan). Nhựa MQ thu được có thể được tiếp tục trimethylsilylat hóa để

phản ứng loại bỏ các nhóm Si—OH còn lại hoặc có thể được đun nóng với sự có mặt của bazơ để tạo ra sự tự ngưng tụ của nhựa bằng cách loại bỏ các nhóm Si—OH

ii) Polysiloxan hữu cơ:

Tốt hơn là, các hạt pha dầu không liên tục theo sáng chế bao gồm ít nhất 25% khối lượng (ví dụ, 25 đến 80% khối lượng) polysiloxan hữu cơ. Các polysiloxan hữu cơ được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể và bao gồm cả các loại mạch thẳng và phân nhánh, tốt hơn là có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 500 đến 100.000 AMU (Dalton), tốt hơn nữa là từ 1000 đến 10.000 và vẫn còn tốt hơn nữa là từ 1000 đến 5000. Theo các phương án được chọn, các polysiloxan hữu cơ theo sáng chế về cơ bản không chứa các siloxan vòng dễ bay hơi bao gồm D4, D5 và D6. Trong ngữ cảnh này, thuật ngữ “về cơ bản không chứa” có nghĩa là ít hơn 1% khối lượng, tốt hơn nữa là ít hơn 0,5% khối lượng và vẫn tốt hơn nữa là 0,0% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của polysiloxan hữu cơ. Ngoài ra, theo các phương án được chọn khác, polysiloxan hữu cơ theo sáng chế về cơ bản không chứa các Q đơn vị siloxy. Trong ngữ cảnh này, thuật ngữ “về cơ bản không chứa” có nghĩa là ít hơn 1% khối lượng, tốt hơn nữa là ít hơn 0,5% khối lượng và vẫn tốt hơn nữa là 0,0% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của polysiloxan hữu cơ. Các phân lớp đại diện của polysiloxan hữu cơ có thể thích hợp bao gồm polyalkylsiloxan, polyarylsiloxan, polyalkylarylsiloxan. Các ví dụ thương mại có thể thích hợp bao gồm dung dịch DOWSIL™ 200 (polydimethylsiloxan kết thúc bằng trimethyl silyl) có sẵn ở nhiều độ nhớt khác nhau từ Công ty Hóa chất Dow. Phạm vi độ nhớt được ưu tiên là từ 5 đến 100.000 mPa·s (cSt) và tốt hơn nữa là từ 10 đến 70.000 mPa·s. Trừ khi có quy định khác, thuật ngữ “độ nhớt” đề cập đến độ nhớt động ở 25°C khi sử dụng nhớt kế quay (Brookfield DVII) theo tiêu chuẩn ASTM D2196-05. Sự kết hợp của các polysiloxan hữu cơ khác nhau có thể được sử dụng cùng nhau.

Tỷ lệ khối lượng của i) nhựa MQ với ii) polysiloxan hữu cơ tốt hơn là từ 1:0,5 đến 1:5. Dòng sản phẩm này mang đến sự cân bằng được ưu tiên giữa khả năng chống thấm nước và độ mềm.

Các polysiloxan hữu cơ thích hợp có thể được đại diện bởi:



trong đó, mỗi R^7 được chọn độc lập từ các nhóm được xác định ở trên đối với R^1 - R^6 và “a” là số tốt hơn là nằm trong khoảng 1,8 đến 2,5 và tốt hơn nữa là 1,95 đến 2,05). Và

không giống như hạn chế của nhựa MQ được mô tả ở trên, polysiloxan hữu cơ có thể bao gồm các nhóm chức liên kết cộng hóa trị với các monome được sử dụng để điều chế polyme hữu cơ. Nghĩa là, R^7 có thể tiếp tục được chọn độc lập từ các nhóm chức bao gồm nhóm không bão hòa etylen như vinyl, (meth)acrylic và acrylic.

iii) Polyme hữu cơ:

Các hạt pha dầu không liên tục theo sáng chế này tốt hơn là bao gồm từ 1 đến 50% khối lượng polyme hữu cơ có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) từ 0 đến 150°C. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “polyme hữu cơ” dùng để chỉ sản phẩm phản ứng của các monome hữu cơ không bão hòa etylen được polyme hóa thông qua cơ chế gốc. Tốt hơn, các monome hữu cơ không bão hòa etylen được chọn từ một hoặc nhiều trong số: acrylat, vinyl este, chất thơm vinyl, olefin, 1,3-dien và vinyl halogenua, đặc biệt ưu tiên một hoặc nhiều acrylat và chất thơm vinyl. Theo các phương án được chọn, các polyme hữu cơ thuộc đối tượng không bao gồm các nhóm chức siloxy.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “acrylat” hoặc “monome acrylat” dùng để chỉ các monome dựa trên axit acrylic cùng với muối, este và bazơ liên hợp của chúng. “Các monome acrylat” đại diện bao gồm: metacrylat, acrylat được thế và methacrylat được thế. Các ví dụ cụ thể bao gồm acrylat este và metacrylat este như metyl acrylat, etyl acrylat, butyl acrylat, t-butyl acrylat, 2-ethylhexyl acrylat, metyl metacrylat, decyl acrylat, lauryl acrylat, isodecyl methacrylat, lauryl methacrylat, và butyl methacrylat; acrylat và metacrylat được thế như hydroxyetyl acrylat, perflooctyl acrylat, hydroxypropyl acrylat, hydroxypropyl methacrylat và hydroxyetyl methacrylat. “Axit acrylic” đại diện bao gồm axit acrylic, axit metacrylic, axit etylacrylic và muối tương ứng của chúng.

“Vinyl halogenua” đại diện bao gồm vinyl clorua, vinyliden clorua và cloropren. Các ví dụ bổ sung về các monome có thể áp dụng bao gồm: anhydrit maleic, “vinyl este” như vinyl axetat và vinyl butyrat; vinyl pyrrolidon; các dien liên hợp như butadien và isopren; “chất thơm vinyl” như styren và divinyl benzen; monome vinyl như etylen; acrylonitril và methacrylonitril; acrylamit, methacrylamit và N-metylol acrylamit; và vinyl este của axit monocarboxylic có tới 10 nguyên tử cacbon.

Các monome theo sáng chế có thể bao gồm các loại có các nhóm đa etylen không bão hòa, nghĩa là bao gồm ít nhất hai liên kết đôi cacbon-cacbon có thể polyme hóa mà trong các điều kiện phản ứng thích hợp, có thể polyme hóa các gốc tự do. Các ví dụ có thể áp dụng bao gồm allyl methacrylat, diallyl phthalat, 1,4-butylen glycol dimethacrylat, 1,2-etylen glycol dimethacrylat, 1,6-hexandiol diacrylat và divinyl benzen.

Tổng phần trăm khối lượng rất quan trọng để cung cấp một phương pháp xử lý sản phẩm dệt may cao cấp. Ví dụ, việc bao gồm trên 50% khối lượng polyme hữu cơ trong các hạt của pha dầu không liên tục dẫn đến lớp phủ sản phẩm dệt may trở nên giòn. Do đó, tổng phần trăm khối lượng của polyme hữu cơ theo sáng chế trong các hạt pha dầu (bao gồm nhựa MQ và polysiloxan hữu cơ) tốt hơn là từ 1 đến 50% khối lượng, tốt hơn nữa là từ 5 đến 45% khối lượng và vẫn tốt hơn nữa là từ 10 đến 40% khối lượng.

Tốt hơn là, các polyme hữu cơ theo sáng chế có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) từ 0 đến 150°C, tốt hơn nữa là từ 1 đến 50°C và còn tốt hơn nữa là từ 10 đến 40°C. Việc sử dụng các polyme có giá trị T_g dưới 0°C làm giảm khả năng chống thấm nước bởi nhũ tương thu được. T_g của polyme hữu cơ theo sáng chế có thể được xác định dựa trên polyme lý thuyết có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) là 50.000, được tính bằng phương trình Fox (T_g Fox, Bull. Am. Physics Soc., Volume 1, Issue No. 3, page 123 (1956)). Ví dụ, để tính T_g của chất đồng trùng hợp của hỗn hợp monome gồm monome M1 và M2, $1/T_g = w(M1)/T_g(M1) + w(M2)/T_g(M2)$, trong đó $w(M1)$ là phần khối lượng của monome M1 trong chất đồng trùng hợp, $w(M2)$ là phần khối lượng của monome M2 trong chất đồng trùng hợp, $T_g(M1)$ là nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh ("Fox T_g ") đã công bố của chất đồng trùng hợp có khối lượng phân tử cao (>50 k khối lượng trung bình M_w) của M1, $T_g(M2)$ là nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh đã được công bố của chất đồng trùng hợp có khối lượng phân tử cao của M2. Giá trị T_g cho chất đồng trùng hợp được liệt kê trong tài liệu Polymer Handbook (Sổ tay Polyme), Tái bản lần thứ 4, J. Wiley & Sons, New York (2003).

Các chất phụ gia khác nhau có thể được bao gồm trong nhũ tương theo sáng chế, kể cả trong quá trình điều chế pha dầu không liên tục ban đầu, trong quá trình polyme hóa tại chỗ của chất hữu cơ và/hoặc sau đó. Ví dụ về các chất phụ gia như vậy

bao gồm chất hoạt động bề mặt, chất khởi tạo, chất thẩm thấu, melamin, sáp, chất phân tán polyuretan, v.v. Một chất phụ gia tùy chọn như vậy bao gồm isoxyanat bị chặn.

iv) Isoxyanat bị chặn:

Như đã đề cập, nhũ tương theo sáng chế có thể bao gồm thêm một hoặc nhiều isoxyanat bị chặn. Thuật ngữ “isoxyanat bị chặn” như được sử dụng trong bản mô tả này dùng để chỉ sản phẩm phản ứng của isoxyanat và chất ngăn chặn, trong đó chất ngăn chặn này có thể tách ra khỏi isoxyanat trong các điều kiện nhiệt, tức là các điều kiện này thường được sử dụng trong khi xử lý sản phẩm dệt may. Các chất ngăn chặn thông thường bao gồm aryl alcohol, oxim alkanon, thiole aryl, hợp chất hydro hoạt tính hữu cơ, natri bisulfit và hydroxylamin. Các tác nhân ngăn chặn được ưu tiên bao gồm các alkanon oxim (ketoxim) có thể được khử chặn ở nhiệt độ tương đối thấp, chẳng hạn như được sử dụng trong quy trình xử lý dệt thông thường. Đối với mục đích của sáng chế này, các polyisoxyanat bị chặn “thơm” được ưu tiên hơn. Trong ngữ cảnh này, thuật ngữ “thơm” có nghĩa là các hợp chất isoxyanat có ít nhất một nhóm thơm, chẳng hạn như các vật liệu dựa trên toluen diisoxyanat, diphenylmetan 4,4' diisoxyanat, diphenylmetan 2,4' diisoxyanat, polymetylen-polyphenyl isoxyanat, 4,4' metylen bisphenol isoxyanat, và các dẫn xuất của chúng. Các isoxyanat $A(CNO)_z$ thích hợp để điều chế isoxyanat bị chặn là những chất trong đó A là hợp chất thơm và z là 1, 2, 3 hoặc 4. Chúng bao gồm các isoxyanat hoặc dẫn xuất như toluen diisoxyanat, polymetylenpolyphenyl isoxyanat và 4,4' metylen bisphenol isoxyanat, và bao gồm cả những isoxyanat thơm được bán thương mại cho mục đích này. Các sản phẩm thương mại thông thường bao gồm các sản phẩm như chất phụ gia của toluen diisoxyanat và trimetylolpropan (1,1,1 trihydroxymetyl propan) DESMODUR CB-75; (do Covestro cung cấp), isoxyanat thơm dựa trên polymetylenpolyphenylen este của axit isoxyanic, chẳng hạn như MONDUR MR-100 (do Covestro cung cấp) và isoxyanat thơm dựa trên polymetylenpolyphenyl isoxyanat chứa 4,4' metylen bisphenol isoxyanat (do Công ty Hóa Chất Dow cung cấp). Cũng có bán sẵn trên thị trường là các isoxyanat thơm bị chặn làm sẵn như HYDROPHOBOL DL, PHOBOL XAN (do Huntsman cung cấp), DM-6400, MEIKANAT FM-1, MEIKANAT ST, MEIKANAT PRO, MEIKANAT TP-10, MEIKANAT WEB, MEIKANAT ST (do Meisei Chemical Works, Ltd. cung cấp). Thông tin cơ bản khác về các isoxyanat như vậy được cung cấp trong các tài liệu sáng chế US2019/0375897, US839255 và US6451717.

Các hạt của pha dầu không liên tục tốt hơn là có kích thước hạt theo thể tích trung bình “D(v0,5)” từ 10 đến 5000 nm và tốt hơn nữa là từ 50 đến 3000 nm như được xác định thông qua nhiễu xạ laze sử dụng Malvern 3000 và theo tiêu chuẩn ISO 13320 (2009). Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “hạt” dùng để chỉ các giọt pha dầu.

Theo các phương án được chọn, nhũ tương theo sáng chế về cơ bản không chứa flopolyme và/hoặc siloxan mạch vòng như octametylxycloctetrasiloxan (D4), decametylxyclopentasiloxan (D5) và dodecametylxyclohexasiloxan (D6). Trong ngữ cảnh này, thuật ngữ “về cơ bản không chứa” có nghĩa là ít hơn 1% khối lượng, tốt hơn nữa là ít hơn 0,5% khối lượng và vẫn tốt hơn nữa là 0,0% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của pha dầu không liên tục.

Pha dầu không liên tục của nhũ tương theo sáng chế tốt hơn bao gồm từ 5 đến 80% khối lượng và tốt hơn nữa là từ 10 đến 60% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của nhũ tương.

Trong khi hướng đến các ứng dụng mỹ phẩm, tài liệu sáng chế US98008413 mô tả nhũ tương được điều chế theo cách tương tự với sáng chế này. Tuy nhiên, cả Tg và tổng khối lượng của polyme hữu cơ như được mô tả đều không phù hợp để xử lý sản phẩm dệt may, ví dụ, polyme hữu cơ có mặt với lượng lớn hơn 50% khối lượng (ví dụ, >66% khối lượng) của hạt hữu cơ silicon kết hợp mà dẫn đến lớp phủ quá giòn để có hiệu quả đối với sản phẩm dệt may. Tương tự, tài liệu sáng chế US7767747 mô tả phương pháp điều chế nhũ tương kết hợp bao gồm cả polysiloxan và polyme hữu cơ, mặc dù không sử dụng nhựa silic. Mặc dù cả hai bằng sáng chế này đều không mô tả nhũ tương theo sáng chế hoặc cách xử lý sản phẩm dệt may, nhưng phương pháp chung của chúng như được mô tả là mang tính hướng dẫn.

Liên quan cụ thể đến sáng chế, phương pháp điều chế nhũ tương theo sáng chế bao gồm các bước: (1) thu hoặc điều chế nhũ tương nước bao gồm pha dầu không liên tục chứa các hạt gồm: i) nhựa MQ về cơ bản không chứa các nhóm chức có thể polyme hóa gốc; ii) polysiloxan hữu cơ; và iii) monome hữu cơ không bão hòa etylen được chọn từ một hoặc nhiều trong số: acrylat, vinyl este, chất thơm vinyl, olefin, 1,3-dien và vinyl halogenua; và (2) polyme hóa các monome hữu cơ không bão hòa etylen tại chỗ để tạo thành một mạng lưới thẩm thấu xen kẽ bên trong các hạt. Đối với bước (1), thứ tự bổ sung từng thành phần không bị hạn chế cụ thể và việc sử dụng bổ

sung chất hoạt động bề mặt và trộn có thể được sử dụng để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hình thành nhũ tương cùng với việc kiểm soát kích thước hạt. Đối với bước (2), có thể sử dụng chất khởi tạo và sử dụng nhiệt độ cao (ví dụ, 70 đến 95°C) để tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng polyme hóa gốc tự do của các monome hữu cơ.

Việc trộn có thể xảy ra khi sử dụng bất kỳ kỹ thuật đã biết nào trong lĩnh vực nhũ tương. Thông thường, pha dầu và pha nước bao gồm chất hoạt động bề mặt bất kỳ được kết hợp bằng kỹ thuật khuấy đơn giản để tạo thành nhũ tương. Các thiết bị trộn đại diện bao gồm máy đồng nhất, máy khuấy sóng âm, tuabin roto-stato, máy nghiền keo, máy vi lỏng, máy siêu âm, máy khuấy dạng cánh quạt, máy khuấy dạng xoắn và sự kết hợp của chúng. Các phương pháp đại diện được mô tả trong tài liệu sáng chế US6013682, US8877293 và US2015/0010711.

Ví dụ về chất hoạt động bề mặt có thể áp dụng bao gồm chất hoạt động bề mặt cation, anion và/hoặc không ion ưu tiên hơn chất hoạt động bề mặt cation. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất hoạt động bề mặt cation” có nghĩa là chất hoạt động bề mặt có nhóm chức mang điện tích dương, ví dụ như hợp chất amoni bậc bốn với các gốc hoạt động bề mặt mang điện tích dương. Định nghĩa này bao gồm các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính có cả nhóm tích điện dương và âm nhưng không bao gồm các chất hoạt động bề mặt không ion và anion. Chất hoạt động bề mặt cation hữu ích trong sáng chế này có thể là amoni hydroxit bậc bốn như octyl trimetyl amoni hydroxit, dodecyl trimetyl amoni hydroxit, hexadecyl trimetyl amoni hydroxit, octyl dimetyl benzyl amoni hydroxit, decyl dimetyl benzyl amoni hydroxit, didodecyl dimetyl amoni hydroxit, dioctadecyl dimetyl amoni hydroxit, trimetyl amoni hydroxit dạng mỡ và coco trimetyl amoni hydroxit cũng như muối tương ứng của các chất này, các amin béo và amit axit béo và các dẫn xuất của chúng, các hợp chất pyridinium bazơ, bazơ amoni bậc bốn của benzimidazolin và các amin polypropanol-polyethanol nhưng không chỉ giới hạn ở trong danh sách chất hoạt động bề mặt cation này. Ngoài ra, chất hoạt động bề mặt cation là xetyl trimetyl amoni clorua. Các chất hoạt động bề mặt này có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc kết hợp. Chất hoạt động bề mặt được hòa tan trong nước và dung dịch nước thu được được sử dụng như một thành phần trong pha nước liên tục. Nồng độ của chất hoạt động bề mặt cation trong quá trình hình thành nhũ tương dầu trong nước tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5% đến 4,0% tính theo khối lượng của toàn bộ pha dầu. Các

chất hoạt động bề mặt phụ trợ, và đặc biệt là các chất hoạt động bề mặt không ion, có thể được thêm vào trong quá trình hình thành nhũ tương dầu trong nước. Chất hoạt động bề mặt không ion thích hợp là; polyoxyalkylen alkyl ete chẳng hạn như alkyl ete có chuỗi dài polyetylen glycol (12 đến 14 cacbon), polyoxyalkylen sorbitan ete, polyoxyalkylen alkoxylat este, polyoxyalkylen alkylphenol ete, etylen glycol propylen glycol copolyme, polyvinyl alcohol và alkylpolysacarit. Các thành phần hòa tan trong nước bổ sung có thể được thêm vào pha nước bao gồm chất làm đặc và chất bảo quản.

Ví dụ về các chất khởi tạo gốc tự do hòa tan trong nước có thể áp dụng bao gồm t-butyl peroctoat và t-butylperoxy-2-etylhexanoat. Các quy trình khởi tạo quá trình oxy hóa khử hoặc nhiệt có thể được sử dụng để điều chế polyme hữu cơ. Các chất khởi tạo gốc tự do nhiệt thông thường có thể được sử dụng bao gồm hydro peroxit, natri peroxit, kali peroxit, t-butyl hydroperoxit, cumen hydroperoxit, amoni và/hoặc persulfat kim loại kiềm, natri perborat, axit perphosphoric và muối của chúng, kali permanganat và amoni hoặc muối kim loại kiềm của axit peroxydisulfuric. Những chất khởi tạo này thường được sử dụng ở hàm lượng từ 0,1 đến 5,0% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của monome hữu cơ. Chất khởi tạo quá trình oxy hóa khử có thể được sử dụng thông thường là chất oxy hóa cộng với chất khử trong các kết hợp có hiệu quả để tạo ra các gốc tự do, bao gồm cả các chất khởi tạo gốc tự do giống như chất oxy hóa được liệt kê ở trên; và chất khử thích hợp như natri sulfoxylat formaldehyt, axit ascorbic, axit isoascorbic, kim loại kiềm và muối amoni của các axit chứa lưu huỳnh như natri sulfit, bisulfit, thiosulfat, hydrosulfit, sulfua, hydrosulfua hoặc dithionit, axit formamidin sulfinic, axit hydroxymetan sulfonic, axeton bisulfit; các amin như etanolamin, axit glycolic, axit glyoxylic hydrat, axit lactic, axit glyxeric, axit malic, axit tartaric, cũng như muối của các axit trước đó có thể được sử dụng. Chất khởi tạo hoặc hệ thống chất khởi tạo có thể được thêm vào trong một hoặc nhiều lần bổ sung, liên tục, lần lượt hoặc không, trong giai đoạn phản ứng hoặc dưới dạng kết hợp của chúng. Một số chất khởi tạo gốc tự do hữu cơ loại azo có thể được sử dụng trong quá trình trương nở monome như azobis-isobutyronitril và azobispropionitril.

Các phương pháp có thể áp dụng để xử lý sản phẩm dệt may bằng nhũ tương theo sáng chế không chỉ giới hạn cụ thể và bao gồm việc áp dụng nhũ tương cho sản phẩm

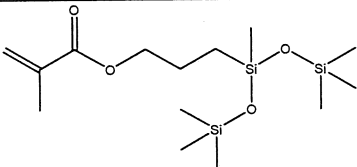
đệt may bằng cách nhúng, bằng cách cán (ví dụ, máy cán), phủ rèm, phủ bằng bàn chải, phủ cuộn và các phương pháp phun như phun nguyên tử hóa không khí, phun có hỗ trợ bằng không khí, phun không có không khí, phun áp suất thấp khối lượng lớn và phun không có không khí có hỗ trợ bằng không khí. Lớp phủ thu được sau đó được sấy khô (đóng rắn) ở nhiệt độ cao từ 80 đến 180°C. Ví dụ về các bước sấy khô bao gồm sấy khô không khí ở nhiệt độ phòng, sấy khô bằng khí nóng và gia nhiệt bằng tia hồng ngoại. Các lớp phủ thông thường nằm trong khoảng 0,5-15 gam khối lượng khô trên một mét vuông (g/m^2).

Nhiều phương án của sáng chế đã được mô tả và, trong một số trường hợp, một số phương án, lựa chọn, phạm vi, thành phần hoặc các đặc điểm khác đã được mô tả là “được ưu tiên”. Việc chỉ định các đặc điểm “ưu tiên” như vậy tuyệt đối không được hiểu là khía cạnh thiết yếu hoặc quan trọng của sáng chế. Phạm vi được thể hiện cụ thể bao gồm các điểm cuối được chỉ định. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “khối lượng phân tử” và “Mw” dùng để chỉ khối lượng phân tử trung bình khối được đo bằng sắc ký thẩm thấu gel (GPC)

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trừ khi có chỉ định khác, tất cả quá trình điều chế và thử nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng (RT) ở áp suất tiêu chuẩn (1 atm hoặc 760 mm Hg). Các vật liệu sau đây được sử dụng để điều chế và thử nghiệm như tương nước:

Bảng 1: Mô tả vật liệu được sử dụng trong các Ví dụ

Loại vật liệu	Tên sản phẩm	Mô tả hóa học	Nguồn
Monome	Styren	Styren	Sigma-Aldrich
Monome	n-butyl acrylat	n-butyl acrylat	Sigma-Aldrich
Monome	metyl methacrylat	metyl methacrylat	Sigma-Aldrich
Monome	AAEM	axetoaxetoxo etyl methacrylat	Sigma-Aldrich
Monome	IBOMA	isobornyl methacrylat	Sigma-Aldrich
Monome	MD'M-ALMA		Dow
Chất khởi tạo gốc	Luperox® 26	t-butyl peroctoat, t-butylperoxy 2-ethylhexanoat	Arkema
Polysiloxan hữu cơ	SILASTIC™ SFD-128 xấp xỉ 60,000 cSt	polydimethylsiloxan kết thúc bằng vinyl dimethylsilyl	Dow

Polysiloxan hữu cơ	Dung dịch DOWSIL™ 200 (20, 50 & 1000 cSt)	polydimethylsiloxan kết thúc bằng trimethyl silyl	Dow
Nhựa MQ	Nhựa DOWSIL™ MQ-1600	Nhựa trimethylsiloxysilicat Mw = 23000	Dow
Nhựa MQ	Silicon DOWSIL™ 2-7066	Nhựa trimethylsiloxysilicat Mw = 17000	Dow
Nhựa MQ	Nhựa MQ 2	nhựa trimethylsiloxysilicat $(R_3SiO_{1/2})_{0,51}(SiO_{4/2})_{0,49}(ZO_{1/2})_{0,04}$ trong đó R là methyl, Z là tỷ lệ mol của H và isopropyl xấp xỉ 9:1; Mw = 7400	Điều chế theo US8017712 & US5548053.
Chất hoạt động bề mặt	TERGITOL™ 15-S-20	chất hoạt động bề mặt không chứa ion	Dow
Chất hoạt động bề mặt	ARQUAD® 16-29	chất hoạt động bề mặt cation	Nouryon
Isoxyanat bị chặn	Chất mở rộng PHOBOL® XAN	phân tán cation của isoxyanat bị chặn	Huntsman
Vải	Vải ni lông	Ni lông/Spandex (99%/1%), Số 1194 075	Burlington
Vải	Vải PES	Polyeste, Số 4774 075	Burlington
Băng dán ép đường may	TAF-900	Chất kết dính polyamit, băng dự phòng polyuretan	Adhesive Films, Inc.

Nhũ tương mẫu được điều chế theo các phương pháp sau:

Nhũ tương 1: Keo kết hợp MQ-1600/PDMS/Styren-Acrylic

Điều chế nhũ tương: Trộn MQ-1600 (13,3 g), dung dịch 50 cSt 200 (26,6 g), butyl acrylat (5,00 g), styren (11,17 g), AAEM (1,12 g) trong bình. Bổ sung nước (10,64 g), ARQUAD 16-29 (1,40), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 1,39 g) và trộn lần nữa để tạo thành nhũ tương thô. Bổ sung nước (140,59 g) và nhũ hóa hỗn hợp này bằng đầu dò âm thanh (Fisherbrand mẫu 705) ở mức công suất 75% trong 1,5 phút. Bổ sung nước pha loãng (148,74 g).

Quy trình polyme hóa gốc: Bổ sung nhũ tương vào lò phản ứng thủy tinh được trang bị trục khuấy, dòng khí nitơ và lớp phủ gia nhiệt được điều khiển bằng cặp nhiệt điện. Nhũ tương được gia nhiệt đến 70,0°C. Trong một lọ thủy tinh riêng biệt, LUPEROX 26 (0,68 g), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 0,09 g) và nước (0,7 g) được trộn với nhau để điều chế nhũ tương chất khởi tạo. Nhũ tương này được thêm vào lò phản ứng thủy tinh cùng với nước rửa (4,7 g). Sau 30 phút, nhiệt độ được tăng lên 85,0°C. Sau 60 phút, nhiệt độ được tăng lên 92,0°C và giữ ở đó trong 60 phút trước khi làm nguội lò phản ứng.

Nhũ tương 2: Nhũ tương MQ-1600/PDMS (không có polyme hữu cơ)

Hỗn hợp gồm dung dịch 20 cSt 200 (12,71 g) và MQ-1600 (6,34 g) được kết hợp trong máy trộn nha khoa tốc độ cao ở tốc độ 3500 vòng/phút. ARQUAD 16-29 (1,88 g) được thêm vào và trộn lần nữa. Nước được thêm vào theo từng lượng sau đây với tốc độ trộn cao giữa các lần thêm: 5,25, 5,66, 2,21, 4,04, 2,00 và 2,21 g.

Nhũ tương 3: Polyme nhũ tương Styren-Acrylic (không có MQ, không có PDMS)

Điều chế nhũ tương: Trộn butyl acrylat (9,99 g), styren (22,37 g), AAEM (2,16 g). Bổ sung nước (16,92 g), ARQUAD 16-29 (1,04), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 1,05 g) và trộn để tạo thành nhũ tương thô. Bổ sung nước (100,00 g) và trộn bằng đầu dò âm thanh ở mức 50% công suất trong 1,5 phút. Bổ sung nước pha loãng (140,21 g). Quy trình polyme hóa gốc giống như đối với Nhũ tương 1.

Nhũ tương 4: Keo kết hợp MQ-1600/PDMS/Vinyl-PDMS/Styren-Acrylic

Trộn MQ-1600 (11,24 g), dung dịch 20 cSt 200 (11,24 g), SFD-128 ($M^{Vi}D_{766}M^{Vi}$, 11,24 g), butyl acrylat (4,22 g), styren (9,42 g), AAEM (0,91 g) cho đến khi đồng nhất. Bổ sung nước (84,71 g), ARQUAD 16-29 (1,13), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 1,16 g) và trộn để tạo thành nhũ tương thô. Bổ sung nước (33,15 g) và trộn bằng đầu dò âm thanh ở mức 50% công suất trong 1,5 phút và 100% công suất trong 1 phút. Đồng nhất bằng cách sử dụng thiết bị đồng nhất Microfluidics ở 10.000 psi. Bổ sung nước pha loãng (100,0 g). Quy trình polyme hóa gốc giống như đối với Nhũ tương 1.

Nhũ tương 5: Keo kết hợp MQ-1600/PDMS/Styren-Acrylic với PDMS:MQ tỷ lệ 4:1

Trộn MQ-1600 (8,05 g), dung dịch 20 cSt 200 (32,2 g), butyl acrylat (5,00 g), styren (11,17 g), AAEM (1,12 g) cho đến khi đồng nhất. Bổ sung nước (99,11 g), ARQUAD 16-29 (1,35), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 1,35 g) và trộn bằng đầu dò âm thanh ở mức 75% công suất trong 1,5 phút. Bổ sung nước pha loãng (134,42 g). Quy trình polyme hóa gốc giống như đối với Nhũ tương 1.

Nhũ tương 6: Keo kết hợp MQ 2-7066 Silicon /PDMS/Styren-Acrylic

Trộn DOWSIL™ 2-7066 Silicon (17,2 g nhựa của 78% khối lượng trong xylen) với dung dịch 20 cSt 200 (26,8 g) và loại bỏ dung môi dưới áp suất giảm (~5 torr) ở 70°C trong 2 giờ. Bổ sung butyl acrylat (5,00 g), styren (11,17 g), AAEM (1,08 g) và trộn cho đến khi đồng nhất. Bổ sung nước (150,6 g), ARQUAD 16-29 (1,35), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 1,35 g) và trộn bằng đầu dò âm thanh ở mức 75% công suất trong

1,5 phút. Bổ sung nước pha loãng (82,93 g). Quy trình polyme hóa gốc giống như đối với Nhũ tương 1.

Nhũ tương 7: Keo kết hợp MQ-1600/PDMS/Styren-Acrylic với 1000 cSt PDMS

Trộn MQ-1600 (13,40 g), dung dịch 1000 cSt 200 (26,83 g), butyl acrylat (5,00 g), styren (11,17 g), AAEM (1,08 g) cho đến khi đồng nhất. Bổ sung nước (101,75 g), ARQUAD 16-29 (1,35), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 1,35 g) và trộn bằng đầu dò âm thanh ở mức 75% công suất trong 1,5 phút. Bổ sung nước pha loãng (131,8 g). Quy trình polyme hóa gốc giống như đối với Nhũ tương 1.

Nhũ tương 8: Keo kết hợp MQ-1600/PDMS/Acrylic (không có Styren)

Trộn MQ-1600 (13,40 g), dung dịch 20 cSt 200 (26,83 g), butyl acrylat (6,69 g), metylmethacrylat (9,47 g) và AAEM (1,08 g) cho đến khi đồng nhất. Bổ sung nước (150,6 g), ARQUAD 16-29 (1,35), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 1,35 g) và trộn bằng đầu dò âm thanh ở mức 75% công suất trong 1,5 phút. Bổ sung nước pha loãng (82,94 g). Quy trình polyme hóa gốc giống như đối với Nhũ tương 1.

Nhũ tương 9: Keo kết hợp MQ-1600/PDMS/Styren-Acrylic với 10% Styren-Acrylic

Trộn MQ-1600 (17,25 g), dung dịch 20 cSt 200 (34,50 g), butyl acrylat (1,67 g) và styren (3,72 g) và AAEM (0,36 g) đựng trong bình thủy tinh. Bổ sung nước (103,03 g), ARQUAD 16-29 (1,35), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 1,35 g) và trộn bằng đầu dò âm thanh ở mức 75% công suất trong 2,0 phút. Bổ sung nước pha loãng (130,5 g). Quy trình polyme hóa gốc giống như đối với Nhũ tương 1.

Nhũ tương 10: Keo kết hợp MQ-1600/PDMS/Acrylic (không có Styren)

Trộn MQ-1600 (13,40 g), dung dịch 20 cSt 200 (26,83 g), MDM-ALMA (7,06 g), IBOMA (9,11 g), AAEM (1,08 g) cho đến khi đồng nhất. Bổ sung nước (101,08 g), ARQUAD 16-29 (1,35), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 1,35 g) và trộn bằng đầu dò âm thanh ở mức 75% công suất trong 1,5 phút. Bổ sung nước pha loãng (132,45 g). Quy trình polyme hóa gốc giống như đối với Nhũ tương 1.

Nhũ tương 11: Keo kết hợp MQ-1600/PDMS/Styren-Acrylic (không có AAEM)

Trộn MQ-1600 (13,40 g), dung dịch 20 cSt 200 (26,83 g), butyl acrylat (5,66 g) và styren (11,58 g) đựng trong bình thủy tinh. Bổ sung nước (150,6 g), ARQUAD 16-29 (1,35), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 1,35 g) và trộn bằng đầu dò âm thanh ở mức 100% công suất trong 1,5 phút. Bổ sung nước pha loãng (82,94 g). Quy trình polyme hóa gốc giống như đối với Nhũ tương 1.

Nhũ tương 12: Keo kết hợp MQ-1600/PDMS/Styren-Acrylic với 50% Styren-Acrylic

Thực hiện theo quy trình polyme hóa gốc và nhũ tương tương tự như Nhũ tương 11 ngoại trừ thành phần nhũ tương chứa MQ-1600 (9,58 g), 20 cSt PDMS (19,16 g), butyl acrylat (8,33 g), styren (18,61 g), AAEM (1,80 g).

Nhũ tương 13: Keo kết hợp MQ-1600/PDMS/Styren-Acrylic với $T_g = 15^\circ\text{C}$

Thực hiện theo quy trình polyme hóa gốc và nhũ hóa tương tự như Nhũ tương 11 ngoại trừ chế phẩm nhũ tương chứa MQ-1600 (13,40 g), dung dịch 20 cSt 200 (26,83 g), butyl acrylat (6,69 g), styren (9,47 g) và AAEM (1,08 g) và đầu dò âm thanh được chạy ở mức 75% công suất trong 1,5 phút.

Nhũ tương 14: Keo kết hợp MQ-1600/PDMS/Styren-Acrylic với $T_g = -15^\circ\text{C}$

Thực hiện theo quy trình polyme hóa gốc và nhũ hóa tương tự như Nhũ tương 11 ngoại trừ chế phẩm nhũ tương chứa MQ-1600 (13,40 g), dung dịch 20 cSt 200 (26,83 g), butyl acrylat (10,40 g), styren (5,78 g) và AAEM (1,08 g).

Nhũ tương 15: Keo kết hợp nhựa MQ 2/PDMS/Styren-Acrylic

Trộn Nhựa MQ 2 (17,48 g nhựa 76,6% khối lượng trong xylen) với dung dịch 20 cSt 200 (26,8 g) và loại bỏ dung môi dưới áp suất giảm (~ 5 torr) ở 70°C trong 2 giờ. Bổ sung butyl acrylat (5,00 g), styren (11,17 g), AAEM (1,08 g) và trộn bằng tay. Bổ sung nước (200,66 g), ARQUAD 16-29 (1,35), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 1,35 g) và trộn bằng đầu dò âm thanh ở mức 75% công suất trong 1,5 phút. Bổ sung nước pha loãng (32,93 g). Quy trình polyme hóa gốc giống như đối với Nhũ tương 1.

Nhũ tương 16: Keo kết hợp PDMS/Styren-Acrylic (không có nhựa MQ)

Trộn PDMS kết thúc bằng vinyl (SFD-128, 40,43 g), butyl acrylat (5,00 g), styren (11,17 g) và AAEM (1,08 g) cho đến khi đồng nhất. Bổ sung nước (0,41 g), ARQUAD 16-29 (1,35 g), TERGITOL™ 15-S-20 (80% hoạt tính, 1,39 g) và trộn trên máy trộn nha khoa tốc độ cao ở 3500 vòng/phút trong 30 giây để tạo thành nhũ tương dầu trong nước. Nước (39,29 g) sau đó được thêm vào, sau đó trộn lần nữa ở tốc độ 3500 vòng/phút trong 30 giây. Nhũ tương được pha loãng với nước (206 g). Quy trình polyme hóa gốc giống như đối với Nhũ tương 1.

Bảng 2: Tổng hợp các thành phần nhũ tương đã chọn:

Mẫu	Độ nhớt của Polysiloxan hữu cơ (cSt)	Nhựa MQ	Tg tính toán của polyme hữu cơ	% khối lượng của polyme hữu cơ
Nhũ tương 1	50	MQ-1600	31	30
Nhũ tương 2 (so sánh)	20	MQ-1600	N/A	0
Nhũ tương 3 (so sánh)	N/A (không có polysiloxan hữu cơ)	N/A (không có nhựa MQ)	31	100
Nhũ tương 4	20 và 60.000	MQ-1600	31	30
Nhũ tương 5	20	MQ-1600	31	30
Nhũ tương 6	20	2-7066	31	30
Nhũ tương 7	1000	MQ-1600	31	30
Nhũ tương 8	20	MQ-1600	17	30
Nhũ tương 9	20	MQ-1600	31	10
Nhũ tương 10	20	MQ-1600	Không tính toán được	30
Nhũ tương 11	20	MQ-1600	30	30
Nhũ tương 12	20	MQ-1600	31	50
Nhũ tương 13	20	MQ-1600	15	30
Nhũ tương 14 (so sánh)	20	MQ-1600	-15 (Tg dưới 0°C)	30
Nhũ tương 15 (so sánh)	20	Nhựa MQ 2 (Mw thấp)	31	30
Nhũ tương 16 (so sánh)	60.000	N/A (không có nhựa MQ)	31	30

Nhũ tương phủ (IE1-IE17, CE1-CE6) đã được điều chế bằng cách sử dụng các nhũ tương được mô tả ở trên (Nhũ tương 1-16) và các mẫu vải khác nhau (nylon và PES) đã được phủ và thử nghiệm theo các phương pháp mô tả bên dưới.

Nhũ tương phủ (IE1-IE17, CE1-CE6) được phủ lên các mẫu vải thông qua việc cán trên máy cán 2 cuộn Mathis (HVF-350) với áp lực con lăn được thiết lập là 60 psi và tốc độ 2,0 m/phút. Khả năng thấm ướt của vải nylon và polyeste lần lượt là 53% và 79%. Độ ẩm được xác định là phần trăm khối lượng tăng lên của vải sau khi đi qua dung dịch xử lý và máy cán, nhưng trước khi sấy khô. Ví dụ, nếu vải ban đầu nặng 100 gam và sau khi đi qua dung dịch xử lý/máy cán, khối lượng của vải là 150 gam, thì tỷ lệ hút ẩm là 50%. Ngay sau khi cán, vải được xử lý trong lò Mathis LTE ở 160°C trong

3 phút. Sau đó, các mẫu vải trắng phủ được để cân bằng ở nhiệt độ/độ ẩm phòng trong khoảng 12 giờ, sau đó các mẫu vải trắng phủ được giặt bằng máy giặt và máy sấy dân dụng tiêu chuẩn sử dụng chất tẩy TIDE® Free. Chu trình giặt được thiết lập ở 90°C, sau đó là xả bằng nước lạnh. Chu kỳ sấy được đặt ở nhiệt độ cao với cảm biến tự động tắt.

Khả năng chống thấm nước được đo bằng cách sử dụng tiêu chuẩn ISO 9865:1991 “Sản phẩm dệt may—Xác định khả năng chống thấm nước của vải bằng thử nghiệm mưa rào Bundesmann”. Tóm lại, các mẫu vải được đặt vào thiết bị Bundesmann trong đó mưa mô phỏng tác động lên bề mặt vải trong khoảng thời gian 10 phút, sau đó vải được đánh giá định tính về hình thức bên ngoài (5 = tốt nhất, 1 = tệ nhất/độ bão hòa hoàn toàn của bề mặt vải bởi nước).

Độ mềm được xác định theo thang điểm chủ quan 1-5 trong đó 1 là xù xì nhất/thô nhất và 5 là mềm nhất/mịn nhất.

Độ bám dính của băng dán ép đường may được xác định bằng băng dán ép đường may TAF-900 theo phương pháp ASTM D413-98. Băng được dán lên vải bằng cách sử dụng Máy ép màng cuộn nóng HL-100 của ChemInstruments thiết lập ở nhiệt độ 245°F (118°C). Mỗi mẫu vải được đặt trên một tấm thảm cao su silicon và được phủ một dải băng rộng 7/8 in (2,2cm) và dài 10 in (25,4cm). Một tấm mylan được đặt lên trên vải/băng và được đưa vào máy ép với tốc độ 3,8 in (9,6cm) mỗi phút và áp suất con lăn là 40 psi. Sau khi làm mát đến nhiệt độ phòng, độ bám dính được đo bằng Máy kiểm tra độ bám dính và độ nhả dính TMI Lab Master 8091; băng được bóc theo góc hình học 180 độ với tốc độ 12 in (30,4cm) mỗi phút. Các phép đo độ bám dính của băng được thực hiện ba lần trừ khi có ghi chú khác.

Bảng 3: Kết quả thử nghiệm

Mẫu số	IE1	CE1	CE2	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	IE7	IE8
Nhũ tương 1	24,43				13,76	13,76				
Nhũ tương 2 (không có polyme hữu cơ)		8,31	5,82							
Nhũ tương 3 (không có MQ/PDMS)			9,75							
Nhũ tương 4				27,29						
Nhũ tương 5							13,19			
Nhũ tương 6								20,49	13,19	
Nhũ tương 7										19,47

PHOBOL® XAN	3,12	3,12	3,12	3,12		2,11	2,11	3,28	2,11	3,12
Nước	72,45	88,58	81,31	69,6	86,24	84,13	84,7	76,23	84,7	77,41
Loại vải Ni lông=N,PES=P	N	N	N	N	P	P	P	N	P	N
% Khối lượng trên vải	2,5	2,5	2,5	2,5	2	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Các kết quả										
Tính chống thấm bằng thị giác (0 chu kỳ giặt)	5	2	5	4	3	4	3,5	5	4,5	5
Tính chống thấm bằng thị giác (10 chu kỳ giặt)	5	1	1	4	3	3	5	4	4	4
Độ mềm					3	3	2,5		2	
Độ bám dính của băng dính (g)	2430	1681	1440					>4K		
Tape Adhesion, St. Dev. (g)	8	141	248					-		

Bảng 4: Kết quả thử nghiệm

Mẫu số	IE9	IE10	IE11	IE12	IE13	IE14	IE15	IE16	IE17
Nhũ tương 8	20,49								
Nhũ tương 9		19,47	13,19						
Nhũ tương 10				19,47	13,19				
Nhũ tương 11						20,49	13,19		
Nhũ tương 12 (50% khối lượng polyme hữu cơ)								20,49	13,19
PHOBOL® XAN	3,28	3,12	2,11	3,12	2,11	3,28	2,11	3,28	2,11
Nước	76,23	77,41	84,7	77,41	84,7	76,23	84,7	76,23	84,7
Loại vải: Ni lông=N, PES=P	N	P	N	N	P	N	P	N	P
% Khối lượng trên vải	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Các kết quả									
Tính chống thấm bằng thị giác (0 chu kỳ giặt)	5	3	5	5	3	5	4,5	5	5
Tính chống thấm bằng thị giác (10 chu kỳ giặt)	4	4	5	5	4	3	4	4	5
Độ mềm		3			3		3		1
Độ bám dính của băng dính (g)	2405			987		2346		3208	
Tape Adhesion, St. Dev. (g)	242			43		18		99	

Bảng 4: Kết quả thử nghiệm

Mẫu số	CE3	CE4	CE5	CE6
Nhũ tương 14 (Tg dưới 0°C)	13,19			

Nhũ tương 15 (nhựa MQ Mw thấp)		20,49	13,19	
Nhũ tương 16 (không có MQ)				13,68
PHOBOL® XAN	2,11	3,28	2,11	2,11
Nước	84,7	76,23	84,7	84,21
Loại vải: Ni lông=N, PES=P	P	N	P	P
% Khối lượng trên vải	2,5	2,5	2,5	2,5
Các kết quả				
Tính chống thấm bằng thị giác (0 chu kỳ giặt)	1,5	5	2	1
Tính chống thấm bằng thị giác (10 chu kỳ giặt)	1,5	1	2	1
Độ mềm	2,5		2	
Độ bám dính của băng dính (g)		>4000		
Tape Adhesion, St. Dev. (g)		N/A		

Như được minh họa bởi các kết quả thử nghiệm ở trên, các nhũ tương theo sáng chế được đại diện bởi IE1-IE17 cho thấy khả năng chống thấm nước được cải thiện so với các nhũ tương so sánh CE1-CE6. Hiệu suất vượt trội này đặc biệt rõ ràng từ dữ liệu chống thấm trực quan sau 10 chu kỳ giặt. Trong đó, CE1 thể hiện vai trò của polyme hữu cơ; CE2 thể hiện vai trò của cấu trúc IPN đối tượng so với các hạt riêng biệt có polyme vô cơ hoặc hữu cơ; CE3 cho thấy tác động của việc sử dụng polyme hữu cơ có Tg quá thấp; CE4-5 thể hiện tác động của việc sử dụng nhựa MQ có Mw quá thấp và cuối cùng CE6 thể hiện vai trò của nhựa MQ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Nhũ tương nước bao gồm pha nước liên tục và pha dầu không liên tục chứa các hạt có mạng lưới thẩm thấu xen kẽ (IPN) bao gồm:
 - i) ít nhất 10% khối lượng nhựa trimethylsiloxysilicat (MQ) về cơ bản không chứa các nhóm chức có khả năng polyme hóa gốc;
 - ii) ít nhất 25% khối lượng polysiloxan hữu cơ; và
 - iii) từ 1 đến 50% khối lượng polyme hữu cơ có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh từ 0 đến 150°C.
2. Nhũ tương theo điểm 1, trong đó polyme hữu cơ là sản phẩm phản ứng của các monome hữu cơ không bão hòa etylen.
3. Nhũ tương theo điểm 2, trong đó các monome hữu cơ không bão hòa etylen được chọn từ một hoặc nhiều trong số: acrylat, vinyl este, chất thơm vinyl, olefin, 1,3-dien, và vinyl halogenua.
4. Nhũ tương theo điểm 2, trong đó monome hữu cơ không bão hòa etylen bao gồm acrylat và chất thơm vinyl.
5. Nhũ tương theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng của nhựa MQ với polysiloxan hữu cơ là từ 1:0,5 đến 1:5.
6. Nhũ tương theo điểm 1, trong đó nhựa MQ có khối lượng phân tử trung bình khối từ 8000 đến 50.000 và polysiloxan hữu cơ có khối lượng phân tử trung bình khối từ 500 đến 100.000.
7. Nhũ tương theo điểm 1, trong đó nhựa MQ có tỷ lệ số lượng giữa M đơn vị siloxy với Q đơn vị siloxy lớn hơn 0,7:1.
8. Nhũ tương theo điểm 1, trong đó nhũ tương về cơ bản không chứa siloxan dạng vòng.

9. Phương pháp tạo nhũ tương nước bao gồm pha nước liên tục và pha dầu không liên tục gồm các bước:

(1) thu hoặc điều chế nhũ tương nước bao gồm pha dầu không liên tục chứa các hạt gồm:

i) nhựa MQ về cơ bản không chứa các nhóm chức có thể polyme hóa gốc; ii) polysiloxan hữu cơ; và iii) monome hữu cơ không bão hòa etylen được chọn từ một hoặc nhiều trong số: acrylat, vinyl este, chất thơm vinyl, olefin, 1,3-dien và vinyl halogenua;

2) polyme hóa các monome hữu cơ không bão hòa etylen để tạo thành một mạng lưới thẩm thấu xen kẽ bên trong các hạt.

10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó bước polyme hóa bao gồm các bước thêm chất khởi tạo vào nhũ tương và đun nóng nhũ tương.

11. Sản phẩm dệt may được phủ bằng nhũ tương nước thu được bởi phương pháp theo điểm 9.