



(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) 
1-0022060

(51)⁷ **C08L 33/08, 33/10, 33/16, C09D**
133/08, 133/10, 133/16

(13) **B**

(21)	1-2012-01189	(22)	26.10.2010		
(86)	PCT/US2010/054006	26.10.2010	(87)	WO2011/056525	12.05.2011
(30)	12/614,488	09.11.2009	US		
	12/614,482	09.11.2009	US		
(45)	25.10.2019	379	(43)	25.09.2012	294
(73)	E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US) 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898, United States of America				
(72)	BROWN Gerald Oronde (CA), HELINSKI Victoria Ann (US)				
(74)	Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)				

(54) **CHẾ PHẨM POLYME, PHƯƠNG PHÁP TẠO RA TÍNH KHÔNG THẤM DẦU, TÍNH KHÔNG THẤM NƯỚC VÀ TÍNH KHÔNG THẤM NƯỚC ĐỘNG CHO NỀN, VÀ NỀN ĐƯỢC XỬ LÝ BẰNG PHƯƠNG PHÁP NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme để tạo ra tính không thấm dầu và tính không thấm nước cho nền dạng sợi bao gồm polyme thứ nhất và polyme thứ hai, trong đó polyme thứ nhất được tiếp xúc với polyme thứ hai.

Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp tạo ra tính không thấm dầu, tính không thấm nước, và tính không thấm nước động cho nền và nền được xử lý bằng phương pháp này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các polyme chứa hạt oxit vô cơ đã được làm kỵ nước, monome được flo hóa, và monome acrylic không được flo hóa được điều chế bằng cách polyme hóa nhũ tương hai giai đoạn. Chế phẩm thu được này có thể được dùng để tạo ra tính không thấm nước và tính không thấm dung môi cao cho nền, đặc biệt là nền dạng sợi.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết nhiều chế phẩm khác nhau có thể được sử dụng làm chất xử lý để tạo hiệu ứng bề mặt cho nền. Hiệu ứng bề mặt bao gồm tính không thấm ẩm, tính chống bám bụi, bám bẩn, và các hiệu ứng khác, đặc biệt hữu ích cho các nền dạng sợi như xơ, vải, sản phẩm dệt, thảm, giấy, da, và các nền khác. Một số chất xử lý như vậy là các polyme hoặc copolyme đã được flo hóa.

Chế phẩm polyme đã được flo hóa dùng làm chất xử lý nền dạng sợi thường chứa các nhóm bên perfluoralkyl được gắn vào nhóm dễ polyme hóa không chứa flo nhờ các nhóm nối khác nhau. Tiếp theo, monome tạo ra thường được copolyme hóa bằng monome khác, mang lại đặc tính có lợi khác nữa cho nền. Nhiều loại monome chuyên dụng có thể được đưa vào để cải thiện liên kết ngang, độ ổn định latec và khả năng lưu giữ tính hữu ích. Do mỗi thành phần có thể tạo ra các đặc tính không mong muốn cùng với các đặc tính mong muốn nên cần kết hợp chúng theo cách cụ thể để tạo ra được mục đích mong muốn.

US 2005/0095933 đề cập đến chế phẩm xử lý sản phẩm dệt được tạo ra bằng cách kết hợp thành phần chống thấm, thành phần chống bám bẩn, thành phần tẩy vết bẩn, và các hạt. Nhiều loại polyme đã được flo hóa bán trên thị trường được dùng làm thành phần chống thấm và các hạt là các oxit vô cơ hoặc các muối kim loại cơ bản. Polyme đã được flo hóa và các hạt này được bổ sung riêng biệt vào dung dịch, và do đó tạo ra chế phẩm chứa polyme và hạt, được đưa vào nền cần xử lý.

Vinyliden clorua thường được sử dụng trong các polyme đã được flo hóa bán

trên thị trường để tạo hiệu ứng bề mặt cho nền cần xử lý. Đã biết rằng, đa phần sản phẩm phụ của quy trình sản xuất polyme chứa VDC là axit clohydric. Axit clohydric được giải phóng không những làm suy biến polyme, mà còn có thể làm biến màu sản phẩm dệt đã qua xử lý và có thể gây ngả vàng. Ngoài ra, Viện quốc gia về an toàn lao động và sức khỏe nghề nghiệp (National Institute for Occupational Safety and Health - NIOSH) đã đưa ra giới hạn tiếp xúc khuyến dùng đối với vinyliden clorua ở nồng độ cho phép thấp nhất (0,4ppm, giới hạn định lượng). NIOSH cũng xem vinyliden clorua là chất gây ung thư tiềm tàng cho con người. Do vậy, việc sử dụng vinyliden clorua để xử lý nền cần được hạn chế.

Do chi phí cao của polyme đã được flo hóa nên cần giảm mức sử dụng nó trong việc xử lý để tạo ra hiệu ứng bề mặt cho nền. Tuy nhiên, việc giảm mức flo bằng cách sử dụng polyme chứa các nhóm perfluoralkyl mạch ngắn có 6 nguyên tử cacbon hoặc ít hơn đã không thành công về mặt thương mại. Do đó, cần phải có chế phẩm xử lý nền không chứa vinyliden clorua và tạo ra được hiệu ứng bề mặt bao gồm tính không thấm nước và tính không thấm dầu lâu bền, duy trì được các đặc tính như vậy mà chỉ cần dùng ít hơn thành phần flo hóa đắt tiền. Sáng chế đề xuất chế phẩm như vậy.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

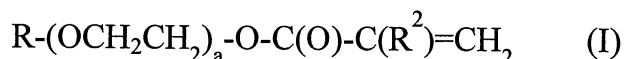
Sáng chế đề xuất chế phẩm polyme, bao gồm:

A) polyme thứ nhất chứa, trên cơ sở không chứa nước:

(a) hạt nano đã được làm kỵ nước với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 1,0% khối lượng;

(b) một hoặc nhiều đơn vị monome C_1-C_{18} alkyl (met)acrylat mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng với lượng nằm trong khoảng từ 89% đến 99,8% khối lượng;

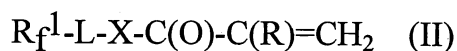
(c) một hoặc nhiều đơn vị monome với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10,0% khối lượng được chọn từ nhóm bao gồm N-metylol (met)acrylamit và monome có công thức (I):



trong đó R là hydro, C_1-C_4 alkyl, hoặc $-C(O)-C(R^1)=CH_2$, và R^1 là H hoặc $-CH_3$; polyme thứ nhất trên đây tiếp xúc với

B) polyme thứ hai chứa, trên cơ sở không chứa nước:

(d) monome được flo hóa với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 90% khối lượng có công thức (II):



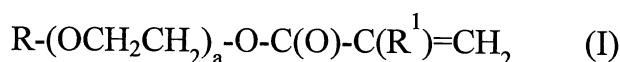
trong đó R_f^1 là nhóm alkyl có hoá trị một, được flo hóa một phần hoặc hoàn toàn, mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 100 nguyên tử cacbon; tùy ý được gián đoạn bởi 1 đến 50 nguyên tử oxy; trong đó tỷ lệ giữa các nguyên tử cacbon và các nguyên tử oxy ít nhất bằng 2:1 và các nguyên tử oxy không liên kết với nhau;

L là liên kết hoặc nhóm liên kết có hóa trị hai, mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm liên kết này tùy ý được gián đoạn bởi 1 đến 4 nhóm khác loại được chọn từ nhóm bao gồm -O-, -NR⁶-, -S-, -SO-, -SO₂-, và -N(R⁶)C(O)- trong đó R⁶ là H hoặc C₁-C₆ alkyl, và nhóm liên kết này tùy ý được thế bằng CH₂Cl;

X là -O-, N(R)-, hoặc -S-, trong đó R là H hoặc CH₃;

(e) một hoặc nhiều đơn vị monome C₁-C₁₈ alkyl (met)acrylat mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 30% khối lượng; và

(f) một hoặc nhiều đơn vị monome với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10,0% khối lượng được chọn từ nhóm bao gồm N-metylol (met)acrylamit và monome có công thức (I):



trong đó R là hydro, C₁ – C₄ alkyl, hoặc -C(O)-C(R¹)=CH₂, và R¹ là H hoặc -CH₃;

với điều kiện polyme thứ nhất chiếm từ 50% đến 70% khối lượng chế phẩm polyme.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp tạo ra tính không thấm dầu, tính không thấm nước, và tính không thấm nước động cho nền bao gồm bước cho nền tiếp xúc với chế phẩm polyme như được mô tả trên đây.

Sáng chế còn đề xuất nền được xử lý bằng phương pháp được mô tả trên đây.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong phần dưới đây, các tên thương mại được thể hiện bằng các chữ viết hoa.

Thuật ngữ “(met)acrylat” bao hàm các este của axit methacrylic và axit acrylic trừ khi có quy định khác. Ví dụ, hexyl (met)acrylat bao hàm cả hexyl acrylat và hexyl (met)acrylat.

Trong bản mô tả này, các thuật ngữ “acrylat đã được flo hóa”, “thioacrylat đã được flo hóa” và “acrylamit đã được flo hóa” dùng để chỉ các hợp chất có công thức (IIa), (IIb), (IIc), (II_d), và (IIe) như được mô tả dưới đây, trong đó R được chọn từ nhóm bao gồm H, Cl, F, và CH₃, trừ khi có quy định khác.

Sáng chế đề xuất chế phẩm bao gồm polyme đã được flo hóa hữu ích để tạo ra tính không thấm dầu và tính không thấm nước cho nền dạng sợi như sản phẩm dệt. Polyme được dẫn xuất từ quy trình polyme hoá nhũ tương hai giai đoạn các (met)acrylat đã được flo hóa, các (met)acrylat không được flo hóa, và hạt nano.

Sáng chế đề xuất chế phẩm tạo ra hiệu ứng bề mặt cho nền trong đó polyme nhũ tương được tạo ra bằng cách sử dụng quy trình polyme hóa hai giai đoạn có các hạt kỵ nước không được flo hóa được phân tán trong suốt phản ứng polyme hóa giai đoạn thứ nhất được sử dụng để tạo ra polyme. Chế phẩm này tạo ra đặc tính và độ bền tương đương hoặc tốt hơn về hiệu ứng bề mặt cho nền đã qua xử lý so với các chất xử lý truyền thống không chứa các hạt bán trên thị trường. Đã phát hiện ra rằng việc đưa lượng nhỏ 0,1% khối lượng hạt vào cấu trúc polyme làm tăng một cách hiệu quả đặc tính. Tốt hơn là, thành phần hạt được đưa vào polyme với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 1% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1% đến 0,8% khối lượng, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2% đến 0,6% khối lượng. Theo cách khác, thành phần hạt có mặt trong polyme với lượng nằm trong khoảng từ 0,2% đến 1%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3% đến 1%, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3% đến 8%, khối lượng. Sáng chế cho phép sử dụng các chất xử lý với lượng nhỏ hơn, hoặc sử dụng các chất chứa các mạch perfluoralkyl ngắn có ít hơn 8 nguyên tử cacbon (và do đó chứa ít flo hơn) trong khi vẫn tạo ra được đặc tính tương đương hoặc tốt hơn.

Polyme được ưu tiên để sử dụng theo sáng chế bao gồm các polyme đưa vào thành phần flo hóa trong đó R_f¹ là nhóm alkyl có hoá trị một, flo hóa một phần hoặc hoàn toàn, mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 7 nguyên tử cacbon; tùy ý được gián đoạn bởi 1 đến 6 nguyên tử oxy kiểu dây xích; trong đó tỷ lệ giữa các nguyên tử cacbon và các nguyên tử oxy ít nhất bằng 2:1. Polyme như vậy chứa ít flo hơn so với các chất xử lý bề mặt thông thường bán trên thị trường, song vẫn tạo ra các đặc tính bề mặt gần như tương đương hoặc tốt hơn cho nền được xử lý bằng polyme này. Ngoài

ra, polyme được ưu tiên theo sáng chế không chứa vinyliden clorua, do đó mang lại các lợi ích về mặt môi trường.

Chế phẩm polyme theo sáng chế bao gồm polyme thứ nhất và polyme thứ hai tiếp xúc với nhau về mặt vật lý. Polyme thứ nhất được tạo ra trong quy trình polyme hoá ban đầu, tiếp đó là tạo ra polyme thứ hai trong quy trình polyme hoá thứ hai. Polyme thứ hai có thể bao quanh toàn bộ polyme thứ nhất tạo ra cấu trúc vỏ lõi trong đó polyme thứ nhất là lõi và polyme thứ hai là vỏ. Theo cách khác, polyme thứ hai có thể bao quanh một phần polyme thứ nhất. Thuật ngữ “vỏ lõi” được sử dụng trong bản mô tả này bao gồm cả hai phương án lựa chọn. Ưu tiên việc tạo ra cấu trúc vỏ lõi vì polyme thứ hai được flo hóa và mong muốn có polyme này ở phía bên ngoài của cấu trúc. Điều này giúp làm tăng tối đa sự tiếp xúc của polyme thứ hai với nền được xử lý và có thể làm tăng tối đa hiệu ứng bề mặt được tạo ra cho nền này.

Polyme theo sáng chế được tạo ra bằng quy trình polyme hóa hai giai đoạn. Trong quy trình polyme hoá thứ nhất, các thành phần (a), (b), và (c) như được mô tả trên đây được cho phản ứng để tạo ra polyme thứ nhất. Sau đó, polyme thứ nhất thu được được cho phản ứng, trong quy trình polyme hoá thứ hai, với các thành phần (d), (e), và (f), như được mô tả trên đây, để tạo ra polyme thứ hai, là polyme theo sáng chế. Phần trăm trọng lượng của các thành phần cho mỗi quy trình polyme hoá được chọn để tạo ra tổng lượng là 100%. Lượng polyme giai đoạn thứ nhất nằm trong khoảng từ 50% đến 70% khối lượng polyme thành phẩm. Tốt hơn là, lượng polyme giai đoạn thứ nhất nằm trong khoảng từ 55% đến 70% polyme thành phẩm. Tốt hơn là, lượng polyme giai đoạn thứ nhất nằm trong khoảng từ 55% đến 65% khối lượng polyme thành phẩm.

Polyme giai đoạn thứ nhất được tạo ra từ quy trình polyme hoá thứ nhất bao gồm các thành phần (a) hạt nano đã được làm kỵ nước, (b) một hoặc nhiều đơn vị monome của alkyl (met)acrylat, và (c) một hoặc nhiều đơn vị monome được chọn từ nhóm bao gồm N-metyloyl (met)acrylamit và monome có công thức (I) như được mô tả trên đây.

Thành phần hạt nano đã được làm kỵ nước được sử dụng trong quy trình polyme hoá thứ nhất có thể là hạt oxit vô cơ bất kỳ, có các nhóm như hydroxyl, nhóm

amin, hoặc chế phẩm của chúng. Theo một phương án, thành phần hạt nano đã được làm kỵ nước bao gồm các oxit vô cơ của Si, Ti, Zn, Mn, Al, và Zr. Tốt hơn là, các oxit vô cơ có kích cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 10 đến 500 nm; từ 50 đến 500 nm; từ 80 đến 400 nm và từ 100 đến 300 nm. Theo phương án khác, thành phần hạt là hạt được hun khói. Theo phương án khác nữa, thành phần hạt là hạt coloít được tạo ra bằng cách thủy phân alkoxy silan, closilan, alkoxit kim loại, hoặc halogenua kim loại.

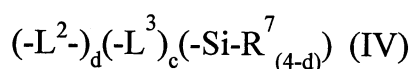
Theo một phương án, các oxit vô cơ được cải biến bề mặt ít nhất một phần bằng các nhóm kỵ nước; tốt hơn là, các nhóm kỵ nước này có nguồn gốc từ phản ứng giữa các oxit vô cơ với các chất phản ứng đã được xử lý bề mặt kỵ nước được chọn từ nhóm bao gồm alkyl halosilan bao gồm C₁-C₁₈ alkyl triclosilan, C₁-C₁₈ dialkyl điclosilan, C₁-C₁₈ trialkyl closilan; alkyl alkoxy silan bao gồm C₁-C₁₈ alkyl trimetoxysilan, C₁-C₁₈ dialkyl đimetoxysilan, C₁-C₁₈ trialkyl metoxysilan, alkyl đisilazan bao gồm hexametyl đisilazan; polydialkyl siloxan bao gồm polydimetyl siloxan; và chế phẩm của chúng.

Các oxit vô cơ được cải biến bề mặt bán trên thị trường có thể được sử dụng để điều chế chế phẩm theo sáng chế bao gồm silica được hun khói dưới tên thương mại AEROSIL, AEROXIDE, và nhóm R có thể mua từ Evonik Industries, Essen, Germany; cụ thể là AEROXIDE LE1, LE2, và LE3, là hữu ích. Các oxit vô cơ được cải biến bề mặt khác nữa có bán trên thị trường bao gồm các oxit vô cơ dưới tên thương mại CABOSIL từ Cabot Corporation, Tuscola, IL; và nhóm hạt HDK của Wacker Chemie, Munich, Đức.

Các hạt coloít có thể sử dụng trong chế phẩm theo sáng chế bao gồm alumin coloít, ví dụ, các alumin CATAPAL và DISPAL có thể mua từ Vista Chemical Company, West Creek, NJ; huyền phù silic đioxit coloít, ví dụ, silic đioxit NALCO có thể mua từ Nalco Chemical Company, Naperville, IL.

Các oxit vô cơ đặc biệt được cải biến bề mặt ít nhất một phần bằng các nhóm kỵ nước, có thể sử dụng trong sáng chế, có thể được tạo ra bằng cách tổng hợp. Theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm trong đó các oxit vô cơ là các hạt oxit vô cơ được cải biến bề mặt bao gồm oxit của nguyên tử M độc lập được chọn từ nhóm

bao gồm Si, Ti, Zn, Zr, Mn, Al, và các tổ hợp của chúng; ít nhất một hạt có bề mặt liên kết cộng hoá trị với ít nhất một nhóm có công thức (IV):



trong đó:

L^2 là oxy liên kết cộng hoá trị với M; và mỗi L^3 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm H, C_1 - C_2 alkyl, và OH; d và c là các số nguyên sao cho: $d \geq 1$, $c \geq 0$, và $(d+c) \leq 3$;

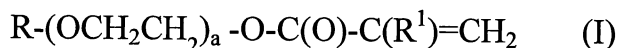
R^7 là nhóm C_1 - C_{18} alkyl mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng.

Các hạt được tạo ra bằng phản ứng giữa oxit vô cơ và các alkyl siloxan, silizan, polyalkyl siloxan khác nhau. Các phản ứng này thường được thực hiện trong dung môi hydrocacbon như pentan, heptan, hoặc iso-octan, trong điều kiện khí quyển trơ như nitơ, kết hợp làm nóng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 100°C. Sau vài giờ, sản phẩm được tách bằng các phương pháp thông thường như ly tâm, và được rửa. Các hạt được tạo ra có ít nhất một liên kết cộng hoá trị oxy với hạt và silicon đã được làm kỵ nước và ít nhất một hydro.

Thành phần (b) trong quy trình polyme hoá nhũ tương giai đoạn thứ nhất theo sáng chế là một hoặc nhiều đơn vị monome được chọn từ nhóm bao gồm alkyl (met)acrylat, trong đó alkyl là C_1 - C_{18} , mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng. Tốt hơn là, tỷ lệ của thành phần (b) với lượng nằm trong khoảng từ 89% đến 99,8% khối lượng polyme thứ nhất, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 90% đến 98% khối lượng, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 91% đến 97% khối lượng.

Các alkyl (met)acrylat monome đặc biệt có thể sử dụng trong thành phần (b) bao gồm stearyl (met)acrylat, lauryl (met)acrylat, 2-ethylhexyl (met)acrylat, tridexyl (met)acrylat, hexyl (met)acrylat, xyclohexyl (met)acrylat, styren, alpha-metylstyren, và monome khác. Monome được ưu tiên là stearyl (met)acrylat, 2-ethylhexyl (met)acrylat, hexyl (met)acrylat, xyclohexyl (met)acrylat, lauryl (met)acrylat, tridexyl (met)acrylat, hoặc hỗn hợp của chúng. Monome như vậy có bán trên thị trường.

Thành phần (c) trong quy trình polyme hoá nhũ tương giai đoạn thứ nhất là một hoặc nhiều đơn vị monome được chọn từ nhóm bao gồm N-metylol (met)acrylamit, và monome có công thức:

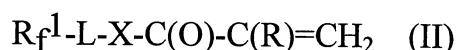


trong đó a là số nguyên từ 1 đến 10, R là hydro, C₁-C₄ alkyl, hoặc -C(O)-C(R¹)=CH₂, và R¹ là H hoặc -CH₃. Thành phần (c) có mặt trong polyme giai đoạn thứ nhất với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5% đến 10% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5% đến 0,8% khối lượng. Monome được ưu tiên là alyl (met)acrylat, N-metyloyl (met)acrylamit, và monome đã được etoxyl hóa. Trong monome đã được etoxyl hóa, tốt hơn là chỉ số dưới nằm trong khoảng từ 4 đến 10.

Quy trình polyme hoá nhũ tương thứ nhất tạo ra polyme thứ nhất cũng được thể hiện trong bản mô tả này ở dạng polyme giai đoạn thứ nhất hoặc nhũ tương 1. Quy trình polyme hoá giai đoạn thứ nhất được thực hiện đến mức chuyển hóa cao trước khi quy trình polyme hoá thứ hai được khơi mào. Thông thường, đối với quy trình polyme hóa giai đoạn thứ hai, chế phẩm nhũ tương sơ chế chứa các thành phần đã được điều chế, và được bổ sung vào polyme thu được từ quy trình polyme hoá giai đoạn thứ nhất. Do đó, quy trình polyme hoá thứ hai được thực hiện với sự có mặt của polyme thứ nhất.

Quy trình polyme hoá thứ hai còn bao gồm (d) một hoặc nhiều (met)acrylat monome được flo hóa có công thức (II) R_f¹-L-X-C(O)-C(R)=CH₂, (e) một hoặc nhiều đơn vị monome của alkyl (met)acrylat, và (f) một hoặc nhiều đơn vị monome được chọn từ nhóm bao gồm N-metyloyl (met)acrylamit và monome có công thức (I) như được mô tả trên đây. Sản phẩm polyme của polyme giai đoạn thứ nhất chứa trong khoảng từ 20% đến 75% khối lượng polyme. Quy trình polyme hoá được thực hiện trong dung môi, tùy ý với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt.

Thành phần (d) trong quy trình polyme hóa giai đoạn thứ hai là monome được flo hóa có công thức (II):



trong đó R_f¹ là nhóm alkyl có hoá trị một, được flo hóa một phần hoặc hoàn toàn, mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 100 nguyên tử cacbon; tùy ý được gián đoạn bởi 1 đến 50 nguyên tử oxy; trong đó tỷ lệ giữa các nguyên tử cacbon và các nguyên tử

oxy ít nhất là 2:1 và các nguyên tử oxy không liên kết với nhau; L là liên kết hoặc nhóm liên kết có hóa trị hai, mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm liên kết này tùy ý được gián đoạn bởi 1 đến 4 nhóm khác loại được chọn từ nhóm bao gồm -O-, -NR⁶-, -S-, -SO-, -SO₂-, và -N(R⁶)C(O)- trong đó R⁶ là H hoặc C₁-C₆ alkyl, và nhóm liên kết này tùy ý được thế bằng CH₂Cl; X được chọn từ nhóm bao gồm -O-, -N(R)-, và -S-; trong đó R là H, Cl, F hoặc CH₃.

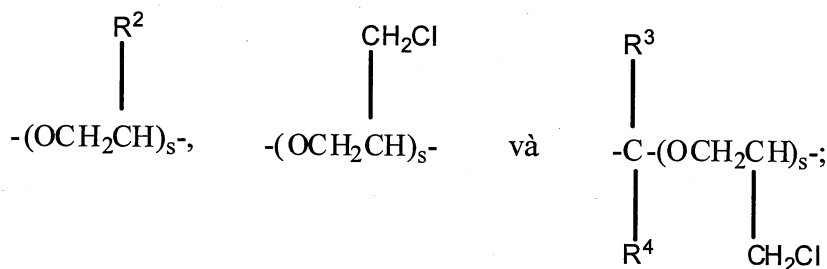
Các nhóm R_f¹ được ưu tiên bao gồm:

F(CF₂)_n, F(CF₂)_nO(CF₂)_n, F(CF₂)_nOCFHCF₂, hoặc

F(CF₂)_n[OCF₂CF(CF₃)]_p[OCF₂CF₂]_q, trong đó n số nguyên từ 1 đến 6; x số nguyên từ 1 đến 6; và mỗi p, q, và m độc lập số nguyên từ 1 đến 3.

L được ưu tiên là liên kết, R⁵, R⁶-A, A, hoặc etylen oxit, trong đó:

A là C₁-C₆ alkyl và R⁵ là gốc có hóa trị hai được chọn từ nhóm bao gồm -S(CH₂)_u-,

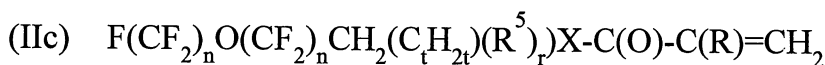
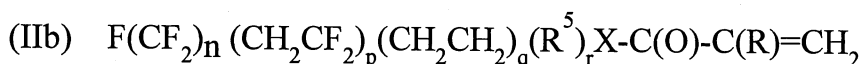
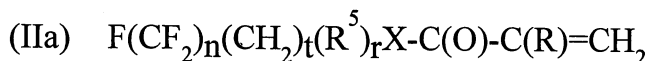


u là số nguyên từ 2 đến 4;

s là số nguyên từ 1 đến 50; và

mỗi R², R³, và R⁴ độc lập là hydro hoặc nhóm alkyl chứa 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

Tốt hơn là, monome có công thức (II) được chọn từ nhóm bao gồm các công thức (IIa), (IIb), (IIc) và (IId):



trong đó:

X là -O-, -NR¹-, hoặc -S-;

n là số nguyên từ 1 đến 6;

t là số nguyên từ 1 đến 10;

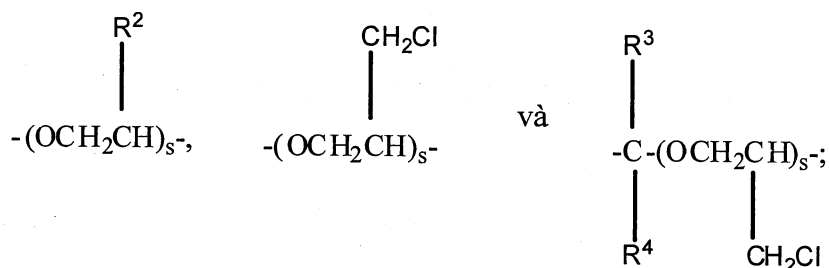
x là số nguyên từ 1 đến 6;

mỗi p, q, và m độc lập là số nguyên từ 1 đến 3;

r bằng 0 hoặc 1;

v là số nguyên từ 1 đến 4;

R⁵ là gốc có hóa trị hai được chọn từ nhóm bao gồm -S(CH₂)_u-,



u là số nguyên từ 2 đến 4;

s là số nguyên từ 1 đến 50; và

mỗi R², R³, và R⁴ độc lập là hydro hoặc nhóm alkyl có 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

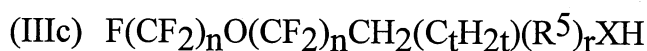
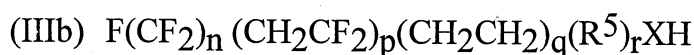
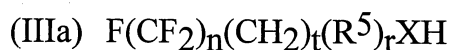
Thành phần flo hóa (d) có mặt trong quy trình polyme hoá thứ hai chứa polyme thứ hai với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 90% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 75% đến 90% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 75% đến 80% khối lượng.

Acrylat đã được flo hóa và các thioacrylat đã được flo hóa có công thức (IIa), (IIb), (IIc) và (IId), trong đó X là O hoặc S có thể được sử dụng để điều chế chế phẩm theo sáng chế được tạo ra từ các rượu đã được flo hóa và các thiol đã được flo hóa tương ứng bằng cách este hóa bằng axit acrylic, axit methacrylic, axit 2-cloacrylic hoặc axit 2-floacrylic bằng cách sử dụng các quy trình như được mô tả trong US 3282905 và EP 1632542 A1. Theo cách khác, acrylat và metacrylat các este có công thức (IIa), (IIb), (IIc) và (IId) có thể được điều chế từ các este nitrat tương ứng theo các quy trình được đề cập trong US 3890376.

Các acrylamit đã được flo hóa có công thức (IIa), (IIb), (IIc) và (IId), trong đó

$X = -N(R)-$ có thể được sử dụng để điều chế chế phẩm theo sáng chế, được tạo ra từ các amin đã được flo hóa tương ứng bằng cách ngưng tụ với axit acrylic clorua, axit methacrylic clorua, axit 2-cloacrylic clorua hoặc axit 2-floacrylic clorua với sự có mặt của bazơ, ví dụ, triethylamin (TEA). Thông thường, dung môi hydrocarbon không hydroxyl như toluen hoặc xylen hoặc halocarbon như điclorometan được sử dụng trong quá trình ngưng tụ.

Các rượu hoặc các thiol đã được flo hóa có thể được sử dụng để điều chế acrylat đã được flo hóa thích hợp để sử dụng theo sáng chế bao gồm các rượu hoặc các thiol có các công thức (IIIa), (IIIb), (IIIc), và (IIId):



trong đó:

n, p, q, t, R^1, X , và v là như được mô tả trên đây.

Tốt hơn, nếu trong công thức (IIIa) nhóm perfloalkyl là mạch thẳng, mặc dù chế phẩm chứa các nhóm perfloalkyl mạch nhánh là thích hợp. Các rượu đã được flo hóa có thể được sử dụng trong quy trình điều chế hợp chất có công thức (IIa), trong đó X là O , có thể sử dụng trong sáng chế có thể mua được từ E. I. DuPont de Nemours and Company Inc., Wilmington, DE 19898, Mỹ. Chế phẩm chứa các rượu đã được flo hóa có thể được sử dụng để tạo ra các rượu đã được perflo hóa có công thức (IIa). Ví dụ, chế phẩm rượu perfloalkyletyl chứa hợp chất có công thức $F(CF_2)_n(CH_2)_tOH$, trong đó n nằm trong khoảng từ 2 đến 6 và t bằng 2, hoặc phân đoạn đã được tinh chế có thể được sử dụng. Perfloalkyl etanol, trong đó t bằng 2, và n bằng 4 hoặc 6, có thể điều chế được bằng cách chưng cất phân đoạn chứa của chế phẩm telome bán trên thị trường chứa perfloalkyletanol. Các rượu đã được flo hóa đặc biệt có công thức (IIIa) có bán trên thị trường bao gồm *1H,1H,2H,2H*-perflo-1-hexanol, *1H,1H*,-perflo-1-hexanol, và *1H,1H,2H,2H*-perflo-1-octanol.

Các rượu telome đã được flo hóa có công thức (IIIb) có thể sử dụng trong sáng

chế, trong đó R_f^1 là nhóm perfloalkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon và X là O, có thể điều chế được bằng cách tổng hợp. Quá trình telome hóa vinyliden florua (VDF) bằng perfloalkyl iotua mạch thẳng hoặc mạch nhánh là đã biết, và các hợp chất có công thức $R_f^1(CH_2CF_2)_pI$, trong đó p bằng 1 hoặc lớn hơn và R_f^1 là $F(CF_2)_n$, trong đó n là số nguyên từ 1 đến 6, tốt hơn n là số nguyên 4 hoặc 6. Ví dụ, xem Balague, và các đồng tác giả, "Synthesis of fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides", J. Fluor Chem. (1995), 70(2), 215-23. Các telome iotua đặc biệt được tách bằng cách chưng cất phân đoạn. Các telome iotua có thể được xử lý bằng etylen bằng các quy trình được mô tả trong US 3979469, để tạo ra telome etylen iotua $R_f^1(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_qI$ trong đó q bằng từ 1 đến 3 hoặc lớn hơn. Các telome etylen iotua có thể được xử lý bằng oleum và được thủy phân để tạo ra các rượu telome có công thức (IIIb) tương ứng theo các quy trình được đề cập trong WO 95/11877. Theo cách khác, các telome etylen iotua có thể được xử lý bằng N-metyl formamit, tiếp đó là thủy phân rượu etylic/axit.

Các rượu telome đã được flo hóa cụ thể có công thức (IIIa), và (IIIb) có nguồn gốc từ quá trình telome hóa vinyliden florua và etylen, và có thể được sử dụng để điều chế acrylat đã được flo hóa có thể sử dụng trong sáng chế bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, $C_4F_9CH_2CH_2OH$, $C_4F_9(CH_2CH_2)_2OH$, $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}(CH_2CH_2)_2OH$, $C_6F_{13}(CH_2CH_2)_3OH$, $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$, $C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$, $C_4F_9(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$, $C_4F_9CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2OH$, $C_4F_9(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$, $C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2OH$, $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$. Các nhóm C_3F_7 , C_4F_9 , và C_6F_{13} , dựa vào danh mục của các rượu cụ thể, và trong các ví dụ trong bản mô tả này, để chỉ các nhóm perfloalkyl mạch thẳng, trừ khi có quy định khác.

Các rượu đã được flo hóa có công thức (IIIc), trong đó p bằng 1 và R_f^1 là

nhóm perfloalkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 6 nguyên tử cacbon và X là O, có thể điều chế được bằng cách tổng hợp. Các perfloalkyl ete iodua, ví dụ, $F(CF_2)_nOCF_2CF_2I$, được điều chế bằng quy trình được mô tả trong Ví dụ 8 của US 5481028, bằng cách sử dụng ete perfloalkyl vinyl làm nguyên liệu ban đầu. Trong phản ứng thứ hai, perfloalkyl ete iodua được cho phản ứng với lượng dư của etylen ở nhiệt độ và áp suất tăng để tạo ra telome etyl iodua, $F(CF_2)_nOCF_2CF_2(CH_2CH_2)_qI$. Mặc dù việc bổ sung etylen có thể được thực hiện bằng nhiệt, tốt hơn là sử dụng chất xúc tác thích hợp. Tốt hơn, nếu chất xúc tác là chất xúc tác peroxit như benzoyl peroxit, isobutyroyl peroxit, propionyl peroxit, hoặc axetyl peroxit. Tốt hơn, nếu chất xúc tác peroxit là benzoyl peroxit. Nhiệt độ của phản ứng không bị giới hạn, nhưng tốt hơn là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 110°C đến 130°C. Thời gian phản ứng có thể thay đổi với chất xúc tác và các điều kiện phản ứng, nhưng các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng 24 giờ là thỏa đáng. Sản phẩm có thể được tinh chế bằng phương pháp bất kỳ để tách nguyên liệu ban đầu không phản ứng ra khỏi thành phẩm, nhưng tốt hơn nếu là phương pháp chưng cất. Đã thu được hiệu suất thỏa đáng lên đến 80% theo lý thuyết bằng cách sử dụng khoảng 2,7 mol etylen cho mỗi mol perfluoroalkyl ete iodua, nhiệt độ là 110°C và áp suất tự sinh, thời gian phản ứng là 24 giờ, và tinh chế sản phẩm bằng cách chưng cất. Các perfloalkylete etyl iodua có thể được xử lý bằng oleum và được thủy phân để tạo ra các rượu tương ứng, ví dụ, $F(CF_2)_nOCF_2CF_2(CH_2CH_2)_qOH$, theo các quy trình được đề cập trong WO95/11777. Theo cách khác, các perfloalkylete etyl iodua có thể được xử lý bằng N-metyl formamit, tiếp đó là thủy phân rượu etylic/axit.

Các chất đồng đẳng cao hơn có công thức (IIIc) trong đó p bằng 2 hoặc 3 có thể điều chế được bằng cách telome hóa tetrafloetylen bằng các perfloalkyl ete iodua (XI) trong đó p bằng 1, tiếp đó là tách các telome đặc biệt bằng cách chưng cất, và sau đó telome hóa bằng etylen. Các chất đồng đẳng cao hơn (q bằng 2 hoặc 3) của các telome etylen iodua có thể điều chế được với lượng etylen dư ở áp suất cao.

Các rượu đã được flo hóa đặc biệt có công thức (IIIc) có thể sử dụng trong sáng chế bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, $C_2F_5OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$, $C_2F_5O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$, $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$,

$C_3F_7O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$, $C_4F_9OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$,
 $C_4F_9O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$, $C_6F_{13}OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$,
 $C_6F_{13}O(CF_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$.

Các rượu đã được flo hóa có công thức (III_d) có thể sử dụng trong sáng chế, trong đó v là số nguyên từ 1 đến 4 và R_f^1 là nhóm perfluoralkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 6 nguyên tử cacbon và X là O, có thể điều chế được bằng cách tổng hợp. Các hợp chất có công thức (III_e) được điều chế bằng phản ứng của perfluoralkyl vinyl ete với diol với sự có mặt của hợp chất kim loại kiềm. Các ete được ưu tiên bao gồm ete có công thức $F(CF_2)_nOCF=CF_2$ trong đó n là số nguyên từ 1 đến 6. Các diol được ưu tiên bao gồm dietylen glycol. Diol được sử dụng trong khoảng từ 1 đến 15 mol cho mỗi mol ete, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 mol cho mỗi mol ete. Hợp chất kim loại kiềm thích hợp bao gồm kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, hydroxit kiềm, hydrit kiềm, hoặc amit kiềm. Được ưu tiên là các kim loại kiềm như Na, K hoặc Cs hoặc hydrit kiềm như NaH hoặc KH. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ xung quanh đến 120°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40°C đến 120°C. Phản ứng có thể được thực hiện trong dung môi tùy ý, như ete hoặc nitril.

Các thiol tương ứng của các rượu có các công thức (III_a) (III_b), (III_c) và (III_d), trong đó X là S, có thể điều chế được từ các hợp chất iodoa đã được flo hóa bằng cách xử lý bằng nhiều chất phản ứng theo các quy trình được mô tả trong J. Fluorine Chemistry, 104, 2 173-183 (2000). Một ví dụ là phản ứng giữa telome etylen iodoa với natri thioaxetat, tiếp đó là thủy phân.

Một phương án được ưu tiên là chế phẩm theo sáng chế, như được mô tả trên đây, trong đó công thức (II) là công thức (II_a); tốt hơn là trong đó $F(CF_2)_n$ là nhóm C_4 - C_6 perfluoralkyl, và tốt hơn là trong đó X là O.

Một phương án được ưu tiên là chế phẩm theo sáng chế, như được mô tả trên đây, trong đó công thức (II) là công thức (II_b); tốt hơn là trong đó $F(CF_2)_n$ là nhóm C_4 - C_6 perfluoralkyl; tốt hơn là trong đó p và q bằng 1; và tốt hơn là trong đó X là O.

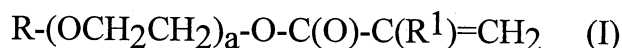
Một phương án được ưu tiên là chế phẩm theo sáng chế, như được mô tả trên đây, trong đó công thức (II) là công thức (II_c); và hơn nữa trong đó chỉ số dưới n là số

nguyên từ 2 đến 6 nhóm perfloalkylete; và tốt hơn nếu trong đó X là O.

Một phương án được ưu tiên là chế phẩm theo sáng chế, như được mô tả trên đây, trong đó công thức (II) là công thức (IIId); và hơn nữa trong đó $F(CF_2)_n$ là nhóm C_4-C_6 perfloalkylete; và tốt hơn nếu trong đó X là O.

Thành phần thứ hai (e) được dùng trong quy trình polyme hóa giai đoạn thứ hai nằm trong khoảng từ 10% đến 30% khối lượng một hoặc nhiều đơn vị monome C_1-C_{18} alkyl (met)acrylat mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng. Tốt hơn là, tỷ lệ của thành phần (e) nằm trong khoảng từ 15% đến 25% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 18% đến 23% khối lượng. Các alkyl (met)acrylat cụ thể có thể sử dụng trong thành phần (e) là giống các alkyl (met)acrylat được liệt kê trên đây đối với thành phần (b).

Thành phần thứ ba (f) được dùng trong quy trình polyme hoá thứ hai nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10,0% khối lượng một hoặc nhiều đơn vị monome được chọn từ nhóm bao gồm N-metylol (met)acrylamit và monome có công thức (I):



trong đó R là hydro, $C_1 - C_4$ alkyl, hoặc $-C(O)-C(R^1)=CH_2$, và R^1 là H hoặc CH_3 . Tốt hơn là, tỷ lệ của thành phần (f) nằm trong khoảng từ 0,5% đến 7% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1% đến 5% khối lượng. Monome cụ thể được ưu tiên đối với thành phần (f) là monome giống như được mô tả trên đây đối với thành phần (c).

Polyme theo sáng chế có lượng flo nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10%. Tốt hơn là, lượng flo nằm trong khoảng từ 0,5% đến 7%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5% đến 5%, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1% đến 5%, mỗi lượng này tính theo sản phẩm của 25% chất rắn.

Các phản ứng polyme hoá được sử dụng để điều chế polyme theo sáng chế thường được thực hiện với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt. Các chất hoạt động bề mặt cation, anion và không ion có thể sử dụng trong sáng chế là các chất hoạt động bề mặt bất kỳ trong số các chất hoạt động bề mặt thường được sử dụng để điều chế trong dung dịch nước nhũ tương. Các chất cation thích hợp bao gồm, ví dụ, muối dodecyltrimetylmoni axetat, trimetyltetradexylmoni clorua, hexadexyltrimetylmoni

bromua, trimetyloctadexylamoni clorua, muối amin đã được etoxylat hóa, và các chất cation khác. Ví dụ được ưu tiên về chất hoạt động bề mặt cation thích hợp là muối methyl clorua của muối alkyl amin đã được etoxylat hóa như alkylamin có 18 nguyên tử cacbon với 15 mol etylen oxit như ETHOQUAD 18/25 có thể mua từ Akzo Nobel, Chicago, Ill. Chất hoạt động bề mặt không ion thích hợp để sử dụng trong bản mô tả này bao gồm các sản phẩm ngưng tụ của etylen oxit với các rượu béo có 12 đến 18 nguyên tử cacbon, các axit béo có 12 đến 18 nguyên tử cacbon, các alkyl phenol có 8 đến 18 nguyên tử cacbon trong nhóm alkyl, C_{12} - C_{18} alkyl thiol và C_{12} - C_{18} alkyl amin. Ví dụ được ưu tiên về chất hoạt động bề mặt không ion thích hợp, nếu dùng kết hợp với chất hoạt động bề mặt cation, là chất hoạt động bề mặt rượu tridexylic đã được etoxylat hóa như MERPOL SE có thể mua từ Stepan Company, Northfield, Ill. Các chất hoạt động bề mặt anion thích hợp được sử dụng trong bản mô tả này bao gồm các axit alkyl carboxylic và các muối của chúng, các alkyl hydro sulfat và các muối của chúng, các axit alkyl sulfonic và các muối của chúng, các alkyl etoxy sulfat và các muối của chúng, các alpha olefin sulfonat, các alkylamidoalkylen sulfonat, và các chất hoạt động bề mặt anion tương tự. Được ưu tiên chung là các chất trong đó nhóm alkyl có 8 đến 18 nguyên tử cacbon. Được ưu tiên đặc biệt là muối alkyl sulfat natri trong đó nhóm alkyl trung bình có khoảng 12 nguyên tử cacbon như chất hoạt động bề mặt SUPRALATE WAQE, có thể mua từ Witco Corporation, Greenwich, CN.

Ngoài các thành phần trên đây và nước, polyme nhũ tương cuối tùy ý chứa các dung môi hỗ trợ như tripropylen glycol, dipropylen glycol, 1,2-propandirol, hexylen glycol, propylen glycol, etylen glycol, axeton và các dung môi khác. Các dung môi này có thể có mặt lên đến 10% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5% đến 10% khối lượng, nhũ tương thấm ướt.

Quy trình polyme hoá nhũ tương được dùng để điều chế polyme theo sáng chế. Quy trình này được thực hiện trong hai giai đoạn polyme hoá. Quy trình polyme hoá thứ nhất tạo ra polyme thứ nhất (nhũ tương 1). Quy trình này được thực hiện trong bình phản ứng được lắp thanh khuấy và các phương pháp bên ngoài để làm nóng hoặc làm nguội bộ phận nạy. Monome được polyme hóa cùng với nhau được nhũ hóa trong dung dịch nước chứa chất hoạt động bề mặt thích hợp, và tùy ý dung môi hữu cơ, để tạo ra nồng độ nhũ tương nằm trong khoảng từ 5% đến 50% khối lượng. Thông

thường, nhiệt độ tăng lên đến khoảng từ 40°C đến 70°C để thực hiện quy trình polyme hoá với sự có mặt của chất xúc tác bổ sung. Chất xúc tác thích hợp là chất xúc tác bất kỳ trong số các chất đã biết thông thường để khơi mào quy trình polyme hoá hợp chất chưa bão hòa etylen. Các chất khơi mào thường được sử dụng như vậy bao gồm 2,2'-azodi-isobutyramidin dihydroclorua; 2,2'-azodiisobutyro-nitril; 2,2'-azobis(2-methylpropionamidin) dihydroclorua và 2,2' azobis(2,4-dimetyl-4-metoxylvaleronitril. Nồng độ của chất khơi mào được bổ sung thường nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2% khối lượng, tính theo trọng lượng của monome đã được polyme hóa. Để kiểm soát khối lượng phân tử của polyme tạo ra, lượng nhỏ chất chuyển mạch như alkylthiol có 4 đến 18 nguyên tử cacbon, tùy ý có mặt trong quy trình polyme hoá. Trong giai đoạn thứ hai của quy trình polyme hoá, polyme thứ hai nhũ tương được tạo ra. Các thành phần của polyme thứ hai được bổ sung vào cùng bình phản ứng chứa polyme thứ nhất nhũ tương. Monome được polyme hóa trong quy trình polyme hoá thứ hai được nhũ hóa trong dung dịch nước chứa chất hoạt động bề mặt thích hợp, và tùy ý dung môi hữu cơ, để tạo ra nồng độ nhũ tương polyme nằm trong khoảng từ 5% đến 50% khối lượng (nhũ tương 2 trong Ví dụ trong bản mô tả này). Nhũ tương này được bổ sung vào polyme thứ nhất và quy trình polyme hoá được khơi mào, thông thường ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 70°C, với sự có mặt của chất xúc tác bổ sung, như được mô tả đối với quy trình polyme hoá thứ nhất.

Sau khi quy trình polyme hóa giai đoạn thứ hai hoàn thành, chất hoạt động bề mặt anion hoặc cation được bổ sung vào nhũ tương. Nếu chất hoạt động bề mặt anion được sử dụng trong quy trình polyme hoá, chất hoạt động bề mặt cation được bổ sung sau khi quy trình polyme hoá. Nếu chất hoạt động bề mặt cation được sử dụng trong quy trình polyme hoá, chất hoạt động bề mặt anion được bổ sung sau khi quy trình polyme hoá. Cả chất hoạt động bề mặt anionic lẫn chất hoạt động bề mặt cation đều có mặt trong nhũ tương theo sáng chế để đạt được điện áp bằng 0 mong muốn cho ứng dụng cụ thể, và có độ ổn định hóa học và cơ học mong muốn trong các điều kiện tính kiềm cao, nồng độ anion cao, hoặc độ trượt cao trong quá trình sử dụng nhũ tương.

Polyme theo sáng chế có thể còn bao gồm các thành phần tùy ý. Ví dụ về thành phần tùy ý này bao gồm 2-hydroxyetyl (met)acrylat (axit 2-propenoic, 2-metyl-, 2-hydroxyetyl este), có thể được dùng để tăng cường độ ổn định nhũ tương, tăng sự tạo

liên kết ngang, và tăng sự gắn kết với nền nhờ đó hỗ trợ độ bền. Ví dụ khác về các thành phần tùy ý này bao gồm alkan thiol để dùng làm chất chuyển mạch, hoặc đồng dung môi glycol như propylen glycol hoặc dipropylen glycol có thể hỗ trợ để làm ổn định nhũ tương thành phẩm. Thành phần tùy ý có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0% đến 2% khối lượng polyme thứ nhất, hoặc polyme thứ hai, hoặc cả hai polyme.

Theo phương án khác, chế phẩm theo sáng chế có thể còn bao gồm chất phụ gia khác được sử dụng thông thường với các chất xử lý polyme như vậy như chất điều chỉnh độ pH, chất tạo liên kết ngang, chất thấm ướt, izoxyanat được tạo khối, chất độn dạng sáp, và chất phụ gia khác đã biết đối với người có hiểu biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ về các chất hoàn thiện hoặc các chất như vậy bao gồm chất trợ xử lý, chất tạo bột, chất bôi trơn, chất chống bám bẩn, và các chất tương tự. Cụ thể đối với nền dạng sợi, khi vải tổng hợp hoặc vải bông được xử lý, chất thấm ướt có thể được sử dụng như ALKANOL 6112 có thể mua từ E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE. Khi vải bông hoặc vải pha bông được xử lý, nhựa chống nhăn có thể được sử dụng như PERMAFRESH EPC có thể mua từ Omnova Solutions, Chester, SC.

Khi được sử dụng để xử lý nền dạng sợi, polyme theo sáng chế có thể được trộn với các chất xử lý bề mặt khác để đưa đồng thời lên nền, hoặc có thể đưa vào lần lượt các chất xử lý bề mặt khác. Ví dụ về các chất xử lý khác như vậy là các chất tạo ra hiệu ứng bề mặt như không cần là ủi, dễ là ủi, kiểm soát độ co, không nhàu, ép vĩnh cửu, kiểm soát độ ẩm, độ mềm, độ bền, chống trượt, chống tĩnh điện, chống tuột, chống vón hạt, không bám bẩn, giải phóng chất bẩn, tính không thấm đất, giải phóng đất, tính không thấm nước, tính không thấm dầu, kiểm soát mùi, diệt khuẩn, bảo vệ tránh ánh nắng mặt trời, khả năng làm sạch và các hiệu ứng tương tự.

Sáng chế còn bao gồm phương pháp xử lý nền dạng sợi để tạo ra tính không thấm dầu, tính không thấm nước, và tính không thấm nước động bao gồm bước cho bề mặt của nền tiếp xúc với polyme theo sáng chế như được mô tả trên đây. Polyme theo sáng chế dưới dạng dung dịch nước nhũ tương được tiếp xúc trực tiếp với nền cần làm cho không thấm dầu và không thấm nước. Nhũ tương theo sáng chế được đưa vào một mình hoặc kết hợp với polyme chưa được flo hóa, hoặc với các chất xử lý hàng dệt

khác hoặc chất hoàn thiện. Chế phẩm có thể được dùng ở nhà máy sản xuất, địa điểm bán lẻ, hoặc trước khi lắp đặt và sử dụng, hoặc tại địa điểm sử dụng.

Nền dạng sợi thích hợp để ứng dụng thực tế phương pháp theo sáng chế bao gồm nền như được mô tả dưới đây. Polyme nhũ tương theo sáng chế thường được đưa vào nền dạng sợi bằng cách phun, nhúng, ngâm cán, hoặc các phương pháp đã biết khác. Nhũ tương theo sáng chế thường được pha loãng bằng nước đến nồng độ nằm trong khoảng từ 5 g/L đến 100 g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 g/L đến 50 g/L, tính theo trọng lượng của nhũ tương đã được pha chế hoàn toàn. Sau khi chất lỏng dư được loại bỏ, ví dụ, bằng máy cán ép, vải đã qua xử lý được làm khô và sau đó được xử lý bằng cách làm nóng, ví dụ, đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 110°C đến 190°C, trong ít nhất 30 giây, thông thường là nằm trong khoảng từ 60 đến 180 giây. Việc xử lý như vậy làm tăng tính không thấm và độ bền. Mặc dù các điều kiện xử lý này là thông thường, một số thiết bị bán trên thị trường có thể vận hành ngoài khoảng đó do các đặc tính thiết kế đặc biệt của nó.

Sáng chế còn bao gồm nền dạng sợi được đưa polyme theo sáng chế như được mô tả trên đây lên bề mặt của nó. Tốt hơn là, nền đã qua xử lý có lượng flo nằm trong khoảng từ 0,05% khối lượng đến 0,5% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1% đến 0,4%.

Nền thích hợp bao gồm nền dạng sợi. Nền dạng sợi bao gồm xơ dệt và xơ không dệt, sợi dệt, vải, chế phẩm vải, sản phẩm dệt, sản phẩm không dệt, giấy, da, chăn và thảm. Nền này được tạo thành từ xơ tự nhiên hoặc xơ tổng hợp bao gồm bông, xenluloza, len, tơ, polyamit, polyeste, polyolefin, polyacrylonitril, polypropylen, rayon, nylon, aramit, và axetat. “Chế phẩm vải” nghĩa là vải được làm từ hai hoặc nhiều dạng xơ. Thông thường, chế phẩm này là dạng kết hợp của ít nhất một vải tự nhiên và ít nhất một vải tổng hợp, còn có thể bao gồm chế phẩm của hai hoặc nhiều xơ tự nhiên hoặc hai hoặc nhiều xơ tổng hợp. Nền thảm có thể được nhuộm màu, tạo màu, được in, hoặc không được nhuộm màu. Các xơ và sợi dệt trong nền thảm có thể được nhuộm màu, tạo màu, được in, hoặc không được nhuộm màu. Nền thảm có thể được giặt hoặc không được giặt. Chất nền đặc biệt có lợi để đưa vào polyme theo sáng chế để tạo ra đặc tính không thấm bao gồm polyamit (như nylon) polyeste, bông, và chế

phẩm của polyeste và bông. Nền không dệt bao gồm, ví dụ, sản phẩm không dệt spunlace như SONTARA có thể mua từ E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, và sản phẩm không dệt SPS (spunbonded-meltblown-spunbonded).

Nhũ tương theo sáng chế là hữu ích để tạo ra bề mặt nền không thấm dầu và nước. Tính không thấm là lâu bền sau nhiều lần giặt. Sự có mặt của các hạt hỗ trợ làm tăng độ bền qua nhiều lần giặt (lên đến 20 lần). Nhũ tương polyme theo sáng chế cũng có lợi do có được tính không thấm này mặc dù chứa các nhóm perfluoralkyl mạch ngắn có từ 2 đến 7 nguyên tử cacbon. Do đó, polyme theo sáng chế tạo ra hiệu quả sử dụng flo cao hơn so với các chất xử lý thông thường chứa các perfluoralkyl mạch dài hơn. Nhũ tương theo sáng chế có lợi ở chỗ chúng có thể được sử dụng trong nhiều điều kiện ứng dụng khác nhau do có độ ổn định. Nền đã qua xử lý theo sáng chế có thể sử dụng trong nhiều ứng dụng và sản phẩm như quần áo, quần áo bảo hộ, thảm, chất liệu bọc, đồ đặc, và các mục đích sử dụng khác. Các đặc tính bề mặt tuyệt vời được mô tả trên đây giúp duy trì tính sạch bề mặt và vì vậy có thể cho phép sử dụng dài hơn.

Phương pháp thử nghiệm và nguyên liệu

Các quy trình thử nghiệm sau được sử dụng trong Ví dụ.

Phương pháp thử nghiệm 1 - Xử lý vải

Vải được xử lý trong nghiên cứu này được sử dụng là 100% khối lượng vải chéo bông màu trắng mua của SDL Atlas Textile Testing Solutions, Rock Hill, South Carolina 29732. Vải này được xử lý bằng cách phân tán trong nước polyme nhũ tương 2 giai đoạn bằng cách sử dụng phương pháp bể dung dịch nhúng cán (nhúng) thông thường. Phần phân tán đặc điều chế được của polyme nhũ tương theo sáng chế được pha loãng bằng nước đã được khử ion để đạt được bể dung dịch nhúng cán có lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 10% khối lượng nhũ tương cuối trong bể để đạt được phần trăm trọng lượng flo như được mô tả trong phần Ví dụ thực hiện sáng chế. Nồng độ flopolyme trong bể dung dịch nhúng cán là 5% khối lượng đối với các ví dụ trong bản mô tả này. Chất thấm ướt, INVADINE PBN, chất tạo liên kết ngang, KNITTEX FEL và chất hoàn thiện sản phẩm dệt, KNITTEX Catalyst MO. (đều có thể mua từ Huntsman, High Point, NC, USA) cũng chứa trong bể với lần lượt khối lượng là 0,5, 3,0 và 0,9% khối lượng. Vải được nhúng cán trong bể, và chất lỏng dư được loại bỏ bằng máy cán ép. Mức tiếp nhận thấm ướt nằm trong khoảng từ 80% đến 90% trên nền

bông. “Mức tiếp nhận thấm ướt” là trọng lượng của dung dịch bề nhúng cán chứa polyme nhũ tương và chất phụ gia được đưa lên vải, tính theo trọng lượng khô của vải. Vải được xử lý ở nhiệt độ khoảng 160°C trong 2 phút và được để “nghỉ” sau khi xử lý và hóa rắn trong khoảng thời gian từ 15 đến 18 giờ.

Phương pháp thử nghiệm 2 - Tính không thấm nước

Tính không thấm nước của nền đã qua xử lý được đo theo phương pháp thí nghiệm kỹ thuật DuPont như được nêu trong gói thông tin thử nghiệm về kiểm soát chất lượng và đặc tính kỹ thuật toàn cầu TEFLON (TEFLON Global Specifications and Quality Control Tests information packet). Thử nghiệm này xác định độ bền của nền đã qua xử lý với mức thấm ướt của các dung dịch nước lỏng. Các giọt chế phẩm nước-rượu có sức căng bề mặt khác nhau được đặt lên vải và mức độ thấm ướt bề mặt được xác định bằng trực quan. Thử nghiệm này thu được chỉ số gần đúng về độ bền không bám bẩn trong nước. Tính không thấm nước càng cao, độ bền của nền hoàn thiện có mức bám các chất trên cơ sở nước càng tốt. Chế phẩm của các chất lỏng thử nghiệm chuẩn được thể hiện trong Bảng 2A sau. Các mức gia tăng 0,5 được xác định bằng cách trừ một nửa so với các số trong Bảng 1 để vượt qua ranh giới của chất lỏng thử nghiệm.

Bảng 2A. Chất lỏng thử nghiệm chuẩn

Tính không thấm nước	% thể tích rượu isopropylic	% thể tích nước cất
1	2	98
2	5	95
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60
7	50	50
8	60	40
9	70	30
10	80	20
11	90	10
12	100	0

Phương pháp thử nghiệm 3 - Tính không thấm nước – Tốc độ phun

Tính không thấm nước được thử nghiệm tiếp bằng cách sử dụng phương pháp thử nghiệm phun là phép đo tính không thấm nước động. Các mẫu vải đã qua xử lý

được thử nghiệm về tính không thấm nước theo phương pháp thử nghiệm chuẩn AATCC số 22-1996, được thực hiện như sau: mẫu vải, được xử lý bằng dung dịch nước phân tán chứa polyme như được mô tả trên đây, được để điều hòa trong thời gian tối thiểu 4 giờ ở 23°C + độ ẩm tương đối 65% trước khi thử nghiệm. Mẫu vải này được gắn chặt an toàn trên vành thêu bằng chất dẻo/kim loại sao cho vải không bị nhàu. Vành này được đặt trên giá thử nghiệm sao cho vải được phủ mặt ngoài. Sau đó, 250mL nước ở $80 \pm 2^{\circ}\text{F}$ ($27 \pm 1^{\circ}\text{C}$) được rót vào phễu thử nghiệm để nước được phun lên bề mặt vải. Khi nước đã chảy qua phễu, vành này được gỡ lên gờ của đồ vật rắn có vải phủ mặt ngoài, quay 180 độ và gỡ lại. Bề mặt có vết hoặc thấm ướt được so sánh với các chuẩn AATCC tìm được trong Sổ tay kỹ thuật AATCC. Bề mặt càng thấm ướt, trị số càng thấp và tính không thấm càng kém. 100 nghĩa là vải không thấm ướt, 90 nghĩa là vải có mức thấm ướt nhẹ (ba vết nhỏ), 80 nghĩa là vải có mức thấm ướt tương đối bởi một vài vết (10) ở các điểm phun, 70 nghĩa là vải có mức thấm ướt một phần bề mặt vải phía trên, 50 nghĩa là vải có mức thấm ướt toàn bộ bề mặt vải phía trên, và 0 nghĩa là vải có mức thấm ướt hoàn toàn bề mặt vải phía trên và phía dưới. Các trị số 15, 25, 35, 45, 55, 60, 65, 75 hoặc 85 cho biết mức trung gian giữa các cấp độ thấm được mô tả trên đây. Nói chung, trị số cao hơn thể hiện vải có tính không thấm tốt hơn.

Phương pháp thử nghiệm 4 - Tính không thấm dầu

Các mẫu vải đã qua xử lý được thử nghiệm về tính không thấm dầu bằng cách cải biến phương pháp thử nghiệm chuẩn AATCC số 118, được thực hiện như sau: mẫu vải, được xử lý bằng dung dịch nước phân tán của polyme như được mô tả trên đây, được điều hòa trong thời gian tối thiểu 4 giờ ở 23°C + độ ẩm tương đối 65% trước khi thử nghiệm. Tiếp theo, một loạt các chất lỏng hữu cơ, được xác định trong Bảng 2 dưới đây, được đưa từng giọt vào các mẫu vải. Bắt đầu là chất lỏng thử nghiệm có trị số nhỏ nhất (Tỷ lệ không thấm số 1), một giọt (có đường kính khoảng 5 mm hoặc thể tích 0,05mL) được đặt trên mỗi vị trí trong số ba vị trí cách nhau ít nhất 5 mm. Các giọt này được quan sát trong 30 giây. Nếu, ở cuối giai đoạn này, hai trong số ba giọt vẫn có hình cầu và không có chất bắc xung quanh các giọt, ba giọt chất lỏng có trị số cao nhất được đặt trên các vị trí liền kề và tương tự, được quan sát trong 30 giây. Quy trình được tiếp tục cho đến khi một trong số các chất lỏng thử nghiệm làm cho hai

trong số ba giọt không còn duy trì được ở trạng thái hình cầu đến hình bán cầu, hoặc xảy ra thấm ướt hoặc tạo bắc.

Mức không thấm dầu của vải là chất lỏng thử nghiệm có trị số cao nhất mà hai trong số ba các giọt duy trì hình cầu đến hình bán cầu và không có chất bắc trong 30 giây. Nói chung, vải đã qua xử lý có mức bằng 6 hoặc cao hơn được xem là mỹ mãn; vải có mức bằng 5 hoặc cao hơn được xem là có thể chấp nhận được; vải có mức bằng 1 hoặc cao hơn có thể được sử dụng trong một số ứng dụng. Các mức gia tăng 0,5 được xác định bằng cách trừ một nửa trị số trong Bảng 2B để vượt qua ranh giới của chất lỏng tiếp theo.

Bảng 2B - Các chất lỏng trong thử nghiệm tính không thấm dầu

Tính không thấm dầu	Dung dịch thử nghiệm
1	Dầu khoáng được tinh chế NUJOL
2	65/35 Nujol/n-hexadecan theo thể tích ở 21°C
3	n-hexadecan
4	n-tetradecan
5	n-dodecan
6	n-decan
7	n-octan
8	n-heptan

Lưu ý: NUJOL là tên thương mại của Plough, Inc., đối với dầu khoáng có độ nhớt Saybolt là 360/390 s ở 38°C và tỷ trọng là 0,880/0,900 g/cm³ ở 15°C.

Phương pháp thử nghiệm 5 – độ bền giặt

Các mẫu vải được giặt theo Quy trình giặt trong nhà theo chuẩn quốc tế (International Standard specified domestic washing procedure) để thử nghiệm sản phẩm dệt. Các mẫu vải được đưa vào trống ngang, dạng chứa đồ phía trước (Dạng A, WASCATOR FOM 71MP-Lab) của máy giặt tự động với tải trọng cả bì để tạo ra tổng tải trọng khô là 4 pao. Chất tẩy rửa thương mại được bổ sung (Chất tẩy rửa tham khảo theo chuẩn AATCC 1993 WOB) và máy giặt được đặt chương trình với mức nước cao

với nước ấm (105°F, 41°C), 15 phút chu trình giặt bình thường, tiếp đó là 2 lần 13 phút giữ và sau đó 2 phút vắt khô. Mẫu và bì được rửa với số lần đã được đặt (5 HW cho 5 lần giặt, 20 HW cho 20 lần giặt v.v.). Sau khi giặt xong, các mẫu vải thấm ướt được làm khô trong không khí, tiếp theo được là ủi bằng bàn là ở nhiệt độ bề mặt nằm trong khoảng từ 135 đến 160°C, 30 giây cho mỗi mặt.

Nguyên liệu

Các nguyên liệu sau được sử dụng trong Ví dụ.

VP R825 (Silan, trimetoxyoctyl-, sản phẩm thủy phân bằng silic đioxit) có bán trên thị trường của Degussa, Düsseldorf, Đức, bây giờ là Evonik Industries, Essen, Đức.

ARMEEN DM 18D (N,N-dimetyloctadexylamin) và ETHOQUAD 18/25 (Poly (oxy-1,2-etandiyl),a,a'-[(metyloctadexyliminio)di-2,1-etandiyl]bis[clorua]) có bán trên thị trường của Akzo Nobel, Chicago, III.

ETHAL TDA-5 (Polyoxyetylen tridexylete) có bán trên thị trường của Ethox Chemicals, LLC., Greenville, SC.

VAZO 56 (Propanimidamit, 2,2'-(1,2-diazenediyl)bis[2-metyl-, dihydroclorua] có bán trên thị trường của E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE.

Các nguyên liệu sau mua từ Aldrich Chemical Co. Milwaukee, WI, và có thể được biểu thị trong Ví dụ bằng các từ viết tắt hoặc các tên được chỉ ra:

WAQE là natri lauryl sulfat,

2-EHMA là 2-propenoic, 2-ethylhexyl este của axit 2-metyl hoặc 2-ethylhexyl (met)acrylat,

SMA là axit 2-propenoic, 2-metyl-, octadexyl este, hoặc stearyl (met)acrylat,

7-EO MA là poly(oxy-1,2-etandiyl), o-(2-metyl-1-oxo-2-propenyl)-tr-hydroxy-, hoặc 7EO-(met)acrylat,

MAM là 2-propenamit, N-(Hydroxymetyl)-, hoặc N-metylol (met)acrylamit,

HEMA là axit 2-propenoic, 2-metyl-, 2-hydroxyetyl este, hoặc 2-hydroxyetyl (met)acrylat,

DDM là 1-dodecanthiol,

DPG là dipropylen glycol, và

PPG là propylen glycol .

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Chế phẩm nhũ tương polyme giai đoạn thứ nhất được điều chế bằng cách phân tán nhờ siêu âm các hạt oxit vô cơ đã được làm kỵ nước (0,40g, VP R825) trong 2-propenoic, 2-etylhexyl este của axit 2-metyl (12,20g) trong cốc làm bằng chất dẻo. Nước (14g); ARMEEN DM 18 D (0,4g); poly(oxy-1,2-etandiy), α -(2-metyl-1-oxo-2-propenyl)- ω -hydroxy-) (1,75g); 2-propenamit, N-(hydroxymetyl)- (0,24g); 1-đodecanthiol (0,05g); propylen glycol (3,5g); natri clorua (0,07g, 2% trọng lượng trong nước); và tiếp theo axit axetic (0,2g) cũng được bổ sung vào cốc làm bằng chất dẻo và siêu âm để tạo ra tiền nhũ tương giai đoạn 1. Các thành phần trong cốc này được chuyển vào bình thót cổ đáy tròn có lắp bộ phận xả khí nitơ, máy khuấy cơ học ở trên đầu, vỏ làm nóng, và đầu dò nhiệt độ. Nước (5g) được sử dụng để cọ rửa cốc và tiếp theo nước cọ rửa này được bổ sung vào bình thót cổ đáy tròn. Tiền nhũ tương được khuấy và phun nitơ trong 30 phút, tiếp theo là bổ sung chất khơi mào gốc tự do VAZO-56 (0,09 g trong 4,75 g nước). Tiếp theo, nhiệt độ được tăng lên đến 65°C (149°F) và giữ trong 1 giờ trong điều kiện khí quyển nitơ. Kết quả là tạo ra nhũ tương giai đoạn 1.

Sau đó, tiền nhũ tương riêng biệt được điều chế trong cốc làm bằng chất dẻo bằng cách siêu âm chế phẩm chứa: nước đã được khử ion (12,3g); ETHAL TDA-5 (0,59g); ETHOQUAD 18/25 (2,1g, 20% dung dịch); $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (8,85g, có thể mua từ E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE); poly(oxy-1,2-etandiy), α -(2-metyl-1-oxo-2-propenyl)- ω -hydroxy-) (0,17g); axit 2-propenoic, 2-metyl-, octadexyl este (2,1g); 2-propenamit, N-(hydroxymetyl)- (0,2g); axit 2-propenoic, 2-metyl-, 2-hydroxyetyl este (0,09g); 1-đodecanthiol (0,05g); và dipropylen glycol (2,5g).

Tiếp theo, tiền nhũ tương riêng biệt được bổ sung vào bình thót cổ đáy tròn chứa nhũ tương giai đoạn 1. Tiếp theo, chế phẩm được thổi nitơ trong 30 phút, tiếp theo là bổ sung chất khơi mào gốc tự do (0,05 g VAZO-56 trong 4,5 g nước). Bình thót cổ duy trì ở 65°C thêm trong 4 giờ, sau đó được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng. Tiếp theo, chất hoạt động bề mặt natri lauryl sulfat (0,05g) trong nước (15,0g) được bổ sung. Cuối cùng, dung dịch/chế phẩm thu được được lọc theo trọng lực bằng

cách sử dụng thiết bị lọc sữa và được pha loãng đến 25% chất rắn. Sản phẩm chứa 4,86% flo. Sản phẩm được đưa lên vải bằng cách sử dụng phương pháp thử nghiệm 1 để đạt được 1900 microgam cho mỗi gam flo trên vải, và được thử nghiệm về tính không thấm và độ bền bằng cách sử dụng các phương pháp thử nghiệm từ 2 đến 5. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ so sánh A

Quy trình của Ví dụ 1 được thực hiện lặp lại, chỉ khác là hạt không bao gồm trong quy trình điều chế nhũ tương giai đoạn thứ nhất. Sản phẩm được đưa lên vải bằng cách sử dụng phương pháp thử nghiệm 1 để đạt được 1900 microgam cho mỗi gam flo trên vải, và được thử nghiệm về tính không thấm và độ bền bằng cách sử dụng các phương pháp thử nghiệm từ 2 đến 5. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 2

Etylen (56g) được đưa vào nồi hấp được nạp $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (714g) và d-(+)-limonen (3,2g), và bình phản ứng được đun nóng ở 240°C trong 12 giờ. Sản phẩm được tách bằng cách chưng cất chân không để tạo ra $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$. Chế phẩm chứa $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (10g, 0,02 mol) và N-metylformamit (8,9mL, 0,15 mol) được đun nóng đến 150°C trong 26 giờ. Chế phẩm này được làm nguội đến 100°C , tiếp theo là bổ sung nước để tách este thô. Rượu etylic (3mL) và axit p-toluen sulfonic (0,09g) được bổ sung vào và chế phẩm này được khuấy ở 70°C trong 0,25 giờ. Etyl format và rượu etylic được loại ra bằng cách chưng cất để tạo ra sản phẩm thô. Sản phẩm thô này được hòa tan trong ete, được rửa lần lượt bằng 10% trọng lượng trong nước natri sunfit, nước và nước muối, và được làm khô trên magie sunfat. Chưng cất thu được sản phẩm rượu, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, (6,5g, hiệu suất 83%): bp $94-95^\circ\text{C}$ ở 2 mm Hg (266 Pascals).

Rượu thu được trên đây (400g) và xyclohexan (308,6g) được bổ sung vào bình thốt cổ đáy tròn được lắp thanh khuấy, ống chữ u Dean-Stark và phễu bổ sung. Monohydrat của axit p-toluensulfonic (9,2g) và 4-metoxyphecol (1,4g) được nạp riêng biệt vào bình thốt cổ, trong khi bình thốt cổ được làm nóng. Khi nhiệt độ đạt đến 70°C , axit methacrylic (130,4g) được bổ sung từng giọt. Sau khi tất cả các axit methacrylic

được bổ sung, bình thót cổ được cách ly và nhiệt độ bình thót cổ được tăng đến 85°C. Phản ứng được kiểm tra bằng GC về việc tạo ra $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (PPVE-metacrylat). Khi tất cả các rượu đã được phản ứng, bình thót cổ được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng. Tiếp theo, chế phẩm này được chuyển vào phễu tách. Bình thót cổ được rửa bằng dung dịch rửa etyl ete, và tiếp theo etyl ete được bổ sung vào chế phẩm trong phễu tách. Chế phẩm phản ứng này được rửa ba lần bằng natri bicarbonat (150mL, 10% trọng lượng dung dịch) và nước đá và lớp nước được loại bỏ mỗi lần. Tiếp theo, chế phẩm phản ứng này được rửa bằng nước đã được khử ion (150mL), và lớp nước được loại bỏ. Một lượng nhỏ chế phẩm phản ứng được lấy ra và được phân tích bằng GC để đảm bảo tất cả các axit methacrylic không phản ứng được loại bỏ trong quá trình giặt. Chế phẩm phản ứng được chuyển vào bình thót cổ đáy tròn và magie sulfat được bổ sung để làm khô chế phẩm phản ứng. Tiếp theo, chế phẩm phản ứng này được lọc và chất rắn đã được lọc được rửa bằng etyl ete. Chế phẩm phản ứng được sấy khô trên MgSO_4 , được lọc, và được cô trong chân không trên thiết bị bay hơi kiểu quay trong điều kiện chân không cao để thu được chất lỏng (10,1g). Phân tích bằng GC và NMR cho thấy chế phẩm phản ứng là $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

Chế phẩm nhũ tương polyme giai đoạn thứ nhất được điều chế bằng cách phân tán nhờ siêu âm các hạt oxit vô cơ đã được làm kỵ nước (0,20g, VP R825) trong 2-propenoic, 2-ethylhexyl este của axit 2-metyl (12,20g) trong cốc làm bằng chất dẻo. Tiếp theo, nước (14g); ARMEEN DM 18 D (0,4g); poly(oxy-1,2-etandiy), α -(2-metyl-1-oxo-2-propenyl)- ω -hydroxy-) (1,75g); 2-propenamit, N-(hydroxymetyl)- (0,24g); 1-dodecanthiol (0,05g); propylen glycol (3,5g), natri clorua (0,07g, 2% trọng lượng trong nước), axit axetic (0,2g) cũng được bổ sung vào cốc làm bằng chất dẻo và siêu âm để tạo ra tiền nhũ tương giai đoạn 1. Các thành phần trong cốc này được chuyển vào bình thót cổ đáy tròn có lắp bộ phận xả khí nitơ, máy khuấy cơ học ở trên đầu, vỏ làm nóng, và đầu dò nhiệt độ. Nước (5g) được sử dụng để cọ rửa cốc và tiếp theo nước cọ rửa này được bổ sung vào bình thót cổ đáy tròn. Tiền nhũ tương được khuấy và phun nitơ trong 30 phút, tiếp theo là bổ sung chất khơi mào gốc tự do VAZO-56 (0,09 g trong 4,75 g nước). Tiếp theo, nhiệt độ được tăng lên đến 65°C

(149°F) và giữ trong 1 giờ trong điều kiện khí quyển nitơ. Kết quả là tạo ra nhũ tương giai đoạn 1.

Sau đó, tiền nhũ tương riêng biệt được điều chế trong cốc làm bằng chất dẻo bằng cách siêu âm chế phẩm chứa: nước đã được khử ion (12,3g); ETHAL TDA-5 (0,59g); ETHOQUAD 18/25 (2,1g, dung dịch 20%); $F(CF_2)_4(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OC(O)-C(CH_3)=CH_2$ (6,59g, có thể mua từ E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE); poly(oxy-1,2-etandiyl), α -(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)- ω -hydroxy-) (0,17g); axit 2-propenoic, 2-metyl-, octadexyl este (2,1g); 2-propenamit, N-(hydroxymetyl)- (0,2g); axit 2-propenoic, 2-metyl-, 2-hydroxyetyl este (0,09g); 1-dodecanthiol (0,05g); và dipropylen glycol (2,5g). Tiếp theo, tiền nhũ tương riêng biệt được bổ sung vào bình thót cổ đáy tròn chứa nhũ tương giai đoạn 1. Tiếp theo, chế phẩm này được thổi nitơ trong 30 phút, tiếp theo là bổ sung chất khơi mào gốc tự do VAZO-56 (0,05 g trong 4,5 g nước). Bình thót cổ duy trì ở 65°C thêm trong 4 giờ, sau đó được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng. Tiếp theo, chất hoạt động bề mặt natri lauryl sulfat (0,05g) trong nước (15,0g) được bổ sung. Cuối cùng, dung dịch/chế phẩm thu được được lọc theo trọng lực bằng cách sử dụng thiết bị lọc sữa và được pha loãng đến 25% chất rắn. Sản phẩm chứa 4,8% flo. Sản phẩm được đưa lên vải bằng cách sử dụng phương pháp thử nghiệm 1 để đạt được 1900 microgam cho mỗi gam flo trên vải, và được thử nghiệm về tính không thấm và độ bền bằng cách sử dụng các phương pháp thử nghiệm từ 2 đến 5. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ so sánh B

Quy trình của Ví dụ 2 được thực hiện lặp lại, chỉ khác là hạt không bao gồm trong quy trình điều chế nhũ tương giai đoạn thứ nhất. Sản phẩm được đưa lên vải bằng cách sử dụng phương pháp thử nghiệm 1 để đạt được 1900 microgam cho mỗi gam flo trên vải, và được thử nghiệm về tính không thấm và độ bền bằng cách sử dụng các phương pháp thử nghiệm từ 2 đến 5. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 3

Rượu perfloropropylvinyl ete $CF_3(CF_2)_2CHFCF_2CH_2CH_2OH$ được điều chế để sử dụng trong Ví dụ 3 là như sau. Trong hộp sấy, chai Pyrex có dung tích 500ml được

nap dietylen glycol (175mL, 99%, có bán trên thị trường của Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) và 80mL tetrahydrofuran khan. Natri hydrit (3,90g) được bổ sung từ từ kết hợp khuấy từ cho đến khi hydro thoát ra hoàn toàn. Chai có nắp được lấy ra khỏi hộp làm khô, và dung dịch được chuyển vào ống lắc bằng kim loại dung tích 400ml trong túi găng đã được nạp nitơ. Ống lắc được làm nguội đến nhiệt độ bên trong là -18°C , quá trình lắc được bắt đầu, và perfloropropylvinyl ete (41g) được bổ sung từ ống hình trụ bằng kim loại. Chế phẩm này được để ấm đến nhiệt độ trong phòng và được lắc trong 20 giờ. Chế phẩm phản ứng được kết hợp với phản ứng trùng lặp chạy trong ống lắc dung tích 400mL riêng biệt. Chế phẩm phản ứng này gom lại được bổ sung vào 600mL nước, và chế phẩm này được chiết bằng 3 x 200mL dietyl ete trong phễu chiết. Các phần chiết ete được làm khô trên MgSO_4 , được lọc, và được cô trong chân không trên thiết bị bay hơi kiểu quay để tạo ra chất lỏng (119,0g) ^1H NMR trong CD_3OD , và phân tích bằng sắc ký khí cả hai chất đều cho thấy có lượng nhỏ dietylen glycol. Nguyên liệu này được hòa tan trong 150mL dietyl ete và được chiết bằng nước (3 x 150mL) trong phễu chiết. Lốp ete được sấy khô trên MgSO_4 , được lọc, và được cô trong chân không trên thiết bị bay hơi kiểu quay trong điều kiện chân không cao để tạo ra $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHF}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (99,1g)

Rượu perfloropropylvinyl ete, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHF}\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, (400g) và xyclohexan (308,6g) được bổ sung vào bình thót cổ đáy tròn được lắp thanh khuấy, ống chữ u Dean-Stark và phễu bổ sung. Monohydrat của axit p-toluensulfonic (9,2g) và 4-metoxyphenol (1,4g) được nạp riêng biệt vào bình thót cổ, trong khi bình thót cổ này được làm nóng. Khi nhiệt độ đạt 70°C , axit methacrylic (130,4g) được bổ sung từng giọt. Sau khi tất cả các axit methacrylic được bổ sung, bình thót cổ được cách ly và nhiệt độ bình thót cổ được tăng đến 85°C . Phản ứng được kiểm tra bằng GC về việc tạo ra perfloropropylvinyl ete metacrylat. Khi tất cả các rượu perfloropropylvinyl ete đã được phản ứng, bình thót cổ được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng. Tiếp theo, chế phẩm này được chuyển vào phễu tách. Bình thót cổ được rửa bằng etyl ete, và tiếp theo dung dịch rửa etyl ete được bổ sung vào chế phẩm trong phễu tách. Chế phẩm phản ứng này được rửa ba lần bằng natri bicarbonat (150mL, 10% trọng lượng dung dịch) và nước đá và lớp nước được loại bỏ mỗi lần. Tiếp theo, chế phẩm phản ứng

được rửa bằng nước đã được khử ion (150mL), và lớp nước được loại bỏ. Một lượng nhỏ chế phẩm phản ứng được lấy ra và được phân tích bằng GC để đảm bảo tất cả các axit methacrylic không phản ứng được loại bỏ trong quá trình giặt. Chế phẩm phản ứng được chuyển vào bình thót cổ đáy tròn và magie sulfat được bổ sung để làm khô chế phẩm phản ứng. Tiếp theo, chế phẩm phản ứng được lọc và chất rắn đã được lọc được rửa bằng etyl ete. Chế phẩm phản ứng được sấy khô trên MgSO_4 , được lọc, và được cô trong chân không trên thiết bị bay hơi kiểu quay trong điều kiện chân không cao để thu được chất lỏng (10,1g). Phân tích bằng GC cho thấy chế phẩm phản ứng là $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHFCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

Chế phẩm nhũ tương polyme giai đoạn thứ nhất được điều chế bằng cách phân tán nhờ siêu âm các hạt oxit vô cơ đã được làm kỵ nước (0,20g, VP R825) trong 2-propenoic, 2-ethylhexyl este của axit 2-metyl (12,20g) trong cốc làm bằng chất dẻo. Nước (14g); ARMEEN DM 18 D (0,4g); poly(oxy-1,2-etandiyl), α -(2-metyl-1-oxo-2-propenyl)- ω -hydroxy-) (1,75g); 2-propenamit, N-(hydroxymetyl)- (0,24g); 1-dodecanthiol (0,05g); propylen glycol (3,5g); natri clorua (0,07g, 2% trọng lượng trong nước); và tiếp theo axit axetic (0,2g) cũng được bổ sung vào cốc làm bằng chất dẻo và siêu âm để tạo ra tiền nhũ tương giai đoạn 1. Các thành phần trong cốc này được chuyển vào bình thót cổ đáy tròn có lắp bộ phận xả khí nitơ, máy khuấy cơ học ở trên đầu, vỏ làm nóng, và đầu dò nhiệt độ. Nước (5g) được sử dụng để cọ rửa cốc và nước cọ rửa tiếp theo được bổ sung vào bình thót cổ đáy tròn. Tiền nhũ tương được khuấy và phun nitơ trong 30 phút, tiếp theo là bổ sung chất khơi mào gốc tự do VAZO-56 (0,09 g trong 4,75 g nước). Tiếp theo, nhiệt độ được tăng lên đến 65°C (149°F) và giữ trong 1 giờ trong điều kiện khí quyển nitơ. Kết quả là tạo ra nhũ tương giai đoạn 1.

Sau đó, tiền nhũ tương riêng biệt được điều chế trong cốc làm bằng chất dẻo bằng cách siêu âm chế phẩm của: nước đã được khử ion (12,3g); ETHAL TDA-5 (0,59g); ETHOQUAD 18/25 (2,1g, dung dịch 20%); $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (6,59g); poly(oxy-1,2-etandiyl), α -(2-metyl-1-oxo-2-propenyl)- ω -hydroxy-) (0,17g); axit 2-propenoic, 2-metyl-, octadexyl este (2,1g); 2-propenamit, N-(hydroxymetyl)- (0,2g); axit 2-propenoic, 2-

metyl-, 2-hydroxyetyl este (0,09g); 1-đodecanthiol (0,05g); và dipropylen glycol (2,5g). Tiếp theo, tiền nhũ tương riêng biệt được bổ sung vào bình thót cổ đáy tròn chứa nhũ tương giai đoạn 1. Tiếp theo, chế phẩm này được thổi nitơ trong 30 phút, tiếp theo là bổ sung chất khơi mào gốc tự do (0,05 g VAZO-56 trong 4,5 g nước). Bình thót cổ duy trì ở 65°C thêm trong 4 giờ, sau đó nó được làm nguội đến nhiệt độ trong phòng. Tiếp theo, chất hoạt động bề mặt natri lauryl sulfat (0,05g) trong nước (15,0g) được bổ sung. Cuối cùng, dung dịch/chế phẩm thu được được lọc theo trọng lực bằng cách sử dụng thiết bị lọc sữa và được pha loãng đến 25% chất rắn. Sản phẩm chứa 4,6% flo. Sản phẩm được đưa lên vải bằng cách sử dụng phương pháp thử nghiệm 1 để đạt được 1900 microgam cho mỗi gam flo trên vải, và được thử nghiệm về tính không thấm và độ bền bằng cách sử dụng các phương pháp thử nghiệm từ 2 đến 5. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ so sánh C

Quy trình của Ví dụ 3 được thực hiện lặp lại, chỉ khác là hạt không bao gồm trong quy trình điều chế nhũ tương giai đoạn thứ nhất. Sản phẩm được đưa lên vải bằng cách sử dụng phương pháp thử nghiệm 1 để đạt được 1900 microgam cho mỗi gam flo trên vải, và được thử nghiệm về tính không thấm và độ bền bằng cách sử dụng các phương pháp thử nghiệm từ 2 đến 5. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ 4

Sản phẩm của Ví dụ 1 được đưa lên vải bằng cách sử dụng phương pháp thử nghiệm 1, nhưng ở mức 3% khối lượng trong bể dung dịch nhúng cán để tạo ra 1140 microgam cho mỗi gam flo trên vải, và vải được thử nghiệm về tính không thấm và độ bền bằng cách sử dụng các phương pháp thử nghiệm từ 2 đến 5. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Ví dụ so sánh D

Ví dụ so sánh D là copolyme trên cơ sở (met)acrylat đã được flo hóa bán trên thị trường chứa chế phẩm của các chất đồng đẳng của các nhóm perfloalkyl có từ 6 đến 14 nguyên tử cacbon. Chế phẩm thông thường này chứa các thành phần như sau: 6 nguyên tử cacbon, từ 27% đến 37%; 8 nguyên tử cacbon, từ 28% đến 32%; 10 nguyên tử cacbon, từ 14% đến 20%; 12 nguyên tử cacbon, từ 8% đến 13%; 14 nguyên tử cacbon, từ 3% đến 6%. Sản phẩm chứa 10% flo. Copolyme của Ví dụ so sánh E được

đưa lên vải bằng cách sử dụng phương pháp thử nghiệm 1, nhưng ở mức 3% khối lượng trong bể dung dịch nhúng cán để tạo ra 2375 microgam cho mỗi gam flo trên vải, và vải được thử nghiệm về tính không thấm và độ bền bằng cách sử dụng các phương pháp thử nghiệm từ 2 đến 5. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 4 - Kết quả thử nghiệm về tính không thấm dầu, tính không thấm nước và tính không thấm phun

Ví dụ	µg/g F trên vải	Tính không thấm dầu				Tính không thấm nước				Tính không thấm nước động (phun)			
		Ban đầu	5HW	10HW	20HW	Ban đầu	5HW	10HW	20HW	Ban đầu	5HW	10HW	20HW
Ví dụ 1	1900	6	6	6	5	12	12	11	10	85	80	75	70
Ví dụ so sánh A	1900	3	2	2	2	8	8	7	6	70	70	70	50
Ví dụ 2	1900	5	5	5	4	11	10	9	8	70	60	60	50
Ví dụ so sánh B	1900	4	4	3	1	5	5	5	5	70	60	60	50
Ví dụ 3	1900	6	6	6	6	12	11	11	11	70	60	60	50
Ví dụ so sánh C	1900	6	6	6	6	12	11	11	11	60	60	60	50
Ví dụ 4	1140	6	6		6	12	12		11	100	85		60
Ví dụ so sánh D	2375	6	6		3	10	9		7	100	85		70

Chế phẩm chứa polyme 2 giai đoạn chứa các hạt đã được làm kỵ nước theo sáng chế có tính không thấm dầu, tính không thấm nước và tính không thấm khi phun tương đương hoặc tốt hơn so với chế phẩm không chứa các hạt đã được làm kỵ nước như được thể hiện trong Bảng 4. Chế phẩm của Ví dụ 1 có tính không thấm dầu, tính không thấm nước và tính không thấm khi phun tốt hơn đối với 0 (ban đầu), 5, 10, và 20 HW (giặt tại nhà) khi so với chế phẩm của Ví dụ so sánh A không chứa hạt với lượng flo bằng nhau. Chế phẩm của Ví dụ 2 có mức cải thiện về tính không thấm dầu và tính không thấm nước và tính không thấm nước động tương đương đối với 0 (ban đầu) và 5 HW và mức cải thiện lớn hơn ở 10 và 20 HW khi so với chế phẩm của Ví dụ so sánh B không chứa hạt với lượng flo bằng nhau. Chế phẩm của Ví dụ 3 có tính không thấm dầu, tính không thấm nước và tính không thấm khi phun tương đương đối với 5, 10, và 20 HW (giặt tại nhà) khi so với chế phẩm của Ví dụ so sánh C không chứa hạt với lượng flo bằng nhau.

Chế phẩm của Ví dụ so sánh D là sản phẩm trên cơ sở (met)acrylat có bán trên thị trường không chứa các hạt và có chế phẩm của các nhóm perfluoralkyl có chiều dài mạch cacbon khác nhau nằm trong khoảng từ 6 đến 14 nguyên tử cacbon. Tổng lượng flo của chế phẩm của Ví dụ so sánh D là 10%, so với tổng lượng flo là 4,8% của chế phẩm của Ví dụ của sáng chế. Chế phẩm của Ví dụ 4 được đưa lên vải ở mức 1140 microgam cho mỗi gam flo, mặc dù chế phẩm của Ví dụ so sánh D được đưa lên vải ở mức 2375 microgam cho mỗi gam flo. Mặc dù chế phẩm của Ví dụ 4 có lượng flo nhỏ hơn một nửa so với lượng flo của chế phẩm của Ví dụ so sánh D, chế phẩm của Ví dụ 4 có tính không thấm nước và tính không thấm dầu tốt hơn, và tính không thấm nước động tương đương. Điều này đã chứng minh được rằng polyme theo sáng chế với lượng flo ít hơn tạo ra hiệu ứng bề mặt bằng hoặc tốt hơn so với các chất xử lý thông thường, do đó thu được hiệu quả sử dụng flo cao hơn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

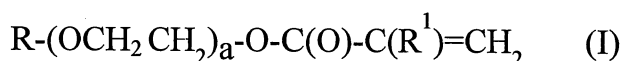
1. Chế phẩm polyme, bao gồm:

(A) polyme thứ nhất chứa, trên cơ sở không chứa nước,

(a) hạt nano đã được làm kỵ nước với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 1,0% khối lượng;

(b) một hoặc nhiều đơn vị monome C_1-C_{18} alkyl (met)acrylat, mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng với lượng nằm trong khoảng từ 89% đến 99,8% khối lượng;

(c) một hoặc nhiều đơn vị monome với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10,0% khối lượng được chọn từ nhóm bao gồm N-metylol (met)acrylamit và monome có công thức (I):

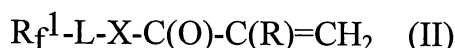


trong đó a là số nguyên từ 1 đến 10, R là hydro, C_1-C_4 alkyl, hoặc $-C(O)-C(R^1)=CH_2$, và R^1 là H hoặc $-CH_3$;

polyme thứ nhất này tiếp xúc với

B) polyme thứ hai chứa, trên cơ sở không chứa nước,

(d) đơn vị monome đã được flo hóa với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 90% khối lượng có công thức (II):



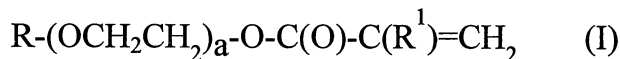
trong đó R_f^1 là gốc alkyl có hoá trị một, được flo hóa một phần hoặc hoàn toàn, mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 7 nguyên tử cacbon; tùy ý được gián đoạn bởi 1 đến 6 nguyên tử oxy kiểu dây xích; trong đó tỷ lệ giữa các nguyên tử cacbon và các nguyên tử oxy ít nhất bằng 2:1 và các nguyên tử oxy không liên kết với nhau;

L là liên kết hoặc nhóm liên kết có hóa trị hai, mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm liên kết này tùy ý được gián đoạn bởi 1 đến 4 gốc khác loại được chọn từ nhóm bao gồm $-O-$, $-NR^6-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, và $-N(R^6)C(O)-$ trong đó R^6 là H hoặc C_1-C_6 alkyl, và nhóm liên kết này tùy ý được thế bằng CH_2Cl ;

X là $-O-$, $N(R)-$, hoặc $-S-$, trong đó R là H hoặc CH_3 ;

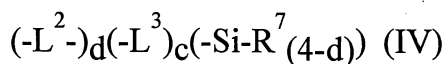
(e) một hoặc nhiều đơn vị monome C_1-C_{18} alkyl (met)acrylat mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 30% khối lượng; và

(f) một hoặc nhiều đơn vị monome với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10% khối lượng được chọn từ nhóm bao gồm N-metylol (met)acrylamit và monome có công thức (I):



trong đó R là hydro, C₁-C₄ alkyl, hoặc -C(O)-C(R¹)=CH₂, và R¹ là H hoặc -CH₃;

với điều kiện polyme thứ nhất có lượng từ 20% đến 75% khối lượng chế phẩm polyme, trong đó hạt nano là hạt oxit vô cơ đã được cải biến bề mặt chứa oxit của nguyên tử M độc lập được chọn từ nhóm bao gồm Si, Ti, Zn, Zr, Mn, Al, và các tổ hợp của chúng; ít nhất một hạt có bề mặt liên kết cộng hoá trị với ít nhất một nhóm có công thức (IV):



trong đó:

L² là oxy liên kết cộng hoá trị với M; và mỗi L³ độc lập được chọn từ nhóm bao gồm H, C₁-C₂ alkyl, và OH; d và c là các số nguyên sao cho: d ≥ 1, c ≥ 0, và d+c ≤ 3; và

R⁷ là nhóm alkyl mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng có 1 đến 18 nguyên tử cacbon.

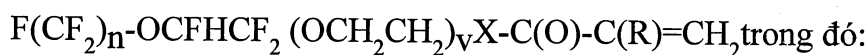
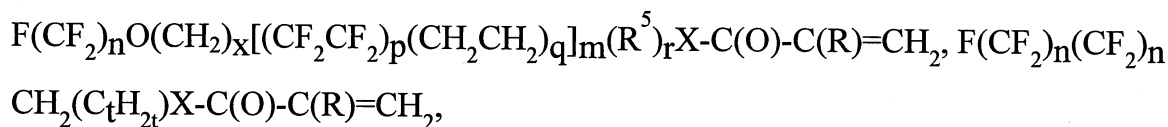
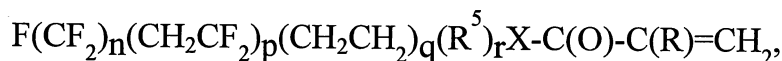
2. Chế phẩm polyme theo điểm 1, trong đó R_f¹ là F(CF₂)_n,

F(CF₂)_n(CH₂)_x[(CF₂CF₂)_p(CH₂CH₂)_q]_m, F(CF₂)_nO(CF₂)_n, F(CF₂)_nOCFHCFCF₂, hoặc F(CF₂)_n[OCF₂CF(CF₃)]_p[OCF₂CF₂]_q, trong đó n là số nguyên từ 1 đến 6; x là số nguyên từ 1 đến 6; và mỗi p, q, và m độc lập là số nguyên từ 1 đến 3.

3. Chế phẩm polyme theo điểm 1, trong đó L là liên kết, R⁵, R⁶-A, A, hoặc etylen oxit, trong đó:

A là C₁-C₆ alkyl và R⁵ là gốc có hóa trị hai được chọn từ nhóm bao gồm S(CH₂)_u -, u là số nguyên từ 2 đến 4;

4. Chế phẩm polyme theo điểm 1, trong đó đơn vị monome có công thức (II) được chọn từ nhóm bao gồm F(CF₂)_n(CH₂)_tX-C(O)-C(R)=CH₂,



t là số nguyên từ 1 đến 10;

n là số nguyên từ 1 đến 6;

mỗi p, q, và m độc lập là số nguyên từ 1 đến 3;

x là số nguyên từ 1 đến 6

r bằng 0 hoặc 1;

X là -O-, -NH- hoặc -S-;

R^5 là gốc có hóa trị hai được chọn từ nhóm bao gồm $-S(CH_2)_u-$,

u là số nguyên từ 2 đến 4;

v là số nguyên từ 2 đến 4;

5. Chế phẩm polyme theo điểm 1, trong đó hạt nano đã được làm kỵ nước có kích cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 10 đến 500 nm.

6. Chế phẩm polyme theo điểm 1, trong đó polyme thứ hai còn chứa ít nhất một chất hoạt động bề mặt.

7. Chế phẩm polyme theo điểm 1, trong đó chế phẩm này ở dạng vật lý bao gồm lõi là polyme thứ nhất được bao quanh toàn bộ hoặc một phần bởi vỏ là polyme thứ hai.

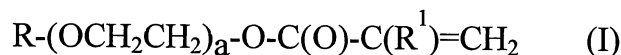
8. Chế phẩm polyme, bao gồm:

A) polyme thứ nhất chứa, trên cơ sở không chứa nước,

(a) hạt nano đã được làm kỵ nước với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 1,0% khối lượng;

(b) một hoặc nhiều đơn vị monome C_1-C_{18} alkyl (met)acrylat, mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng với lượng nằm trong khoảng từ 89% đến 99,8% khối lượng;

(c) một hoặc nhiều đơn vị monome với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10,0% khối lượng được chọn từ nhóm bao gồm N-metylol (met)acrylamit và monome có công thức (I):

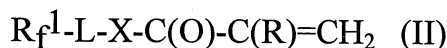


trong đó a bằng từ 1 đến 10, R là hydro, C₁-C₄ alkyl, hoặc -C(O)-C(R¹)=CH₂, và R¹ là H hoặc -CH₃;

polyme thứ nhất này tiếp xúc với

B) polyme thứ hai chứa, trên cơ sở không chứa nước,

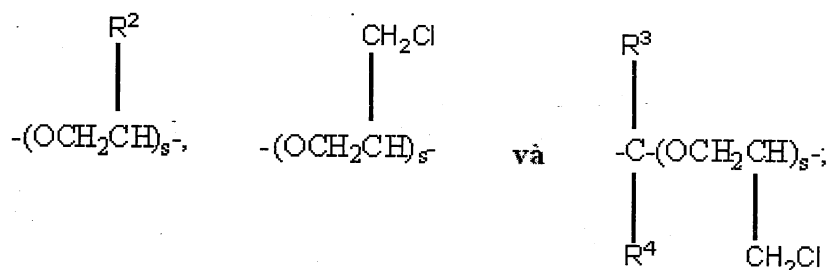
(d) đơn vị monome đã được flo hóa với lượng nằm trong khoảng từ 70% đến 90% khối lượng có công thức (II):



trong đó:

R_f¹ là gốc alkyl có hoá trị một, được flo hóa một phần hoặc hoàn toàn, mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 7 nguyên tử cacbon; tùy ý được gián đoạn bởi 1 đến 6 nguyên tử oxy kiểu dây xích; trong đó tỷ lệ giữa các nguyên tử cacbon và các nguyên tử oxy ít nhất bằng 2:1 và các nguyên tử oxy không liên kết với nhau;

L là R⁵, và R⁵ là nhóm liên kết có hóa trị hai được chọn từ nhóm bao gồm:

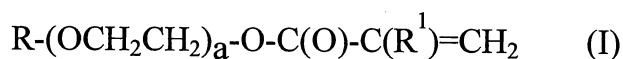


s là số nguyên từ 1 đến 50;

mỗi R², R³, và R⁴ độc lập là hydro hoặc nhóm alkyl có 1 đến 6 nguyên tử cacbon;

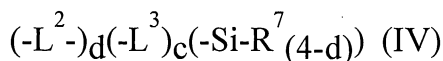
(e) một hoặc nhiều đơn vị monome C₁-C₁₈ alkyl (met)acrylat mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 30% khối lượng; và

(f) một hoặc nhiều đơn vị monome với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10% khối lượng được chọn từ nhóm bao gồm N-metylol (met)acrylamit và các đơn vị monome có công thức (I):



trong đó R là hydro, C₁-C₄ alkyl, hoặc -C(O)-C(R¹)=CH₂, và R¹ là H hoặc -CH₃;

trong đó R là hydro, C₁-C₄ alkyl, hoặc -C(O)-C(R¹)=CH₂, và R¹ là H hoặc -CH₃;
 với điều kiện polyme thứ nhất chiếm từ 20% đến 75% khối lượng chế phẩm polyme,
 trong đó hạt nano là hạt oxit vô cơ đã được cải biến bề mặt chứa oxit của nguyên tử M
 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm Si, Ti, Zn, Zr, Mn, Al, và các tổ hợp của chúng; ít
 nhất một hạt có bề mặt liên kết cộng hoá trị với ít nhất một nhóm có công thức (IV):



trong đó:

L² là oxy liên kết cộng hoá trị với M; và mỗi L³ độc lập được chọn từ nhóm bao
 gồm H, C₁-C₂ alkyl, và OH; d và c là các số nguyên sao cho: d ≥ 1, c ≥ 0, và d+c ≤ 3;
 và

R⁷ là nhóm C₁-C₁₈ alkyl mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng.

9. Chế phẩm polyme theo điểm 8, trong đó đơn vị monome có công thức (II) được
 chọn từ nhóm bao gồm F(CF₂)_n(CH₂CF₂)_p(CH₂CH₂)_q(R⁵)_rX-C(O)-C(R)=CH₂, và
 F(CF₂)_nO(CH₂)_x[(CF₂CF₂)_p(CH₂CH₂)_q]_m(R⁵)_rX-C(O)-C(R)=CH₂

trong đó:

n là số nguyên từ 1 đến 6;

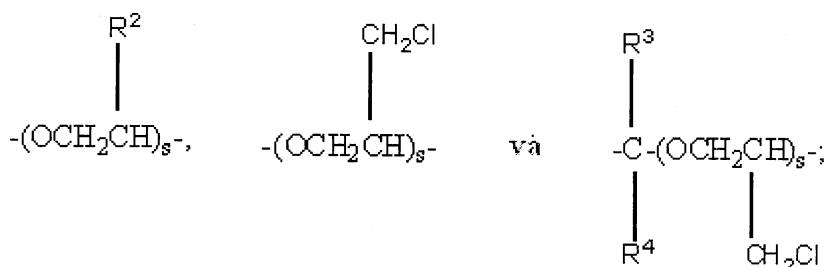
mỗi p, q, và m độc lập là số nguyên từ 1 đến 3;

x là số nguyên từ 1 đến 6;

r bằng 0 hoặc 1;

X là -O-, -NH- hoặc -S-;

R⁵ là gốc có hóa trị hai được chọn từ nhóm bao gồm:



s là số nguyên từ 1 đến 50; và

mỗi R², R³, và R⁴ độc lập là hydro hoặc nhóm alkyl có 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

10. Phương pháp tạo ra tính không thấm dầu, tính không thấm nước và tính không

thấm nước động cho nền, bao gồm bước cho nền này tiếp xúc với chế phẩm polyme theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó nền, sau khi được cho tiếp xúc với polyme, có lượng flo nằm trong khoảng từ 0,05% đến 0,5% khối lượng.

12. Nền, trong đó nền này là nền dạng sợi đã được xử lý bằng phương pháp theo điểm 10.