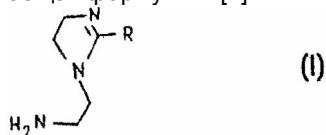


Изобретение относится к области полимерной химии, конкретно, к отвердителям водоземulsionных эпоксидных композиций и способам их получения и может быть использовано для пропитки текстильных материалов с целью придания им свойств несминаемости, износостойкости и прочности, а также для получения препрегов, красок и др. материалов на основе эпоксидных эмульсий.

Известны отвердители водоземulsionных эпоксидных композиций, являющиеся аминоксимилимидазолиновыми производными общей формулы 1 [1].



где R - остаток олигомеризованных ненасыщенных жирных кислот - олеиновой, линолевой, линоленовой.

Известен также способ получения [1] отвердителей формулы I. Последние получают реакцией жирных кислот или их эфиров и алифатических полиаминов.

Композиции на основе эпоксидиановой смолы и твердителя I отличаются высокой скоростью эмульгирования, но проявляют низкие стабильность эмульсий при хранении и прочность закрепления аппретов на основе композиций на волокнистом материале (см. таблицу).

Для характеристики степени закрепления аппретов на материалах применяются константы аппретов (Ka).

$$K_a = 100 \cdot H_a \cdot B_a,$$

где H_a - нанесение аппрета на материал, в мас. долях;

B_a - вымывание аппрета, в массовых долях.

Чем меньше K_a , тем прочнее закрепляется аппрет на материале. В предельном случае при отсутствии вымывания ($B_a = 0$) константа аппрета должна быть равна 0.

Величина K_a существенно зависит от режима вымывания и свойств аппретируемого материала, но не зависит от концентрации в пределах использования аппретов (0 - 5%). При вымывании при комнатной температуре (20°C) в течение 12ч (см. таблицу) константа K_a для композиции ЭД-24-1 (полученный на основе жирных кислот) на шерстяных технических бумагоделательных сукнах иглопробивного типа ИКП-13 составляет 2,4 - 2,5, что недостаточно для решения задачи укрепления шерстяной ватки на основе сукна и обеспечения достаточной износостойкости сукон.

Известен также отвердитель водоземulsionных композиций, включающий смесь аминоксимилимидазолинового производного формулы I и тиомочевина [2]. Композиция, отвержденная известным отвердителем, достигает лучшей стабильности эмульсий при хранении и позволяет снизить константу аппретов K_a до 1,6 - 1,7. Полученное по известному способу [1] производное I смешивают с тиомочевинной и водорастворимой эпоксидной смолой в соотношении 1 - 2 : 0,09 - 0,36 : 0,25 - 1,0.

Отвердитель, описанный в пат. [2], наиболее близок к заявляемому по технической сущности и достигаемому результату (прототип).

Однако, известный отвердитель (прототип) и композиции на его основе имеют следующие

недостатки:

для достижения высокой стабильности эмульсий при хранении требуется применение многокомпонентной композиции (эмульгируемая смола, аминоксимилимидазолин 1, водорастворимая смола, тиомочевина);

недостаточная стабильность закрепления аппретов на основе композиции на волокнистом материале, (K_a 1,6 - 1,7), что приводит к непроизводительным потерям аппретирующего состава и ухудшению качества аппретируемого материала;

сложность способа получения отвердителя, включающего получение жирных кислот или их метиловых эфиров, что удорожает продукт.

Задачей изобретения является создание нового отвердителя водоземulsionных эпоксидных композиций и способа его получения, которые благодаря новому подходу к его синтезу и новому составу позволяют достичь большей стабильности аппретов к вымыванию в воде на волокнистых материалах и устойчивости эмульсий при хранении.

Техническим результатом изобретения является достижение в композициях нового отвердителя с эпоксидными смолами более высоких показателей стабильности аппретов к вымыванию в воде (для композиции со смолой ЭДА K_a 0,1 - 0,2), против 1,6 - 1,7 для композиции-прототипа, большей стабильности эмульсий при хранении.

Новый отвердитель позволяет также исключить в эмульсионных композициях применение многокомпонентных систем (эмульгируемая смола, отвердитель, водорастворимая смола, тиомочевина), благодаря высокому качеству эмульгирования, обеспечиваемому составом отвердителя.

Наконец, новый отвердитель получается более простым и технологичным способом, исключаящим по сравнению с прототипом одну стадию процесса - получение жирных кислот или их алкиловых (чаще метиловых) эфиров.

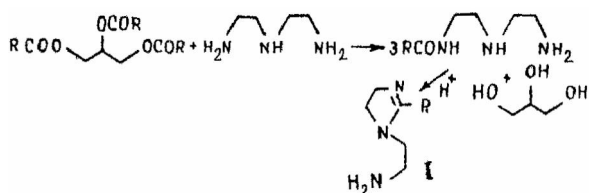
Поставленная задача достигается тем, что в известный отвердитель, включающий N-аминоксимилимидазолин общей формулы I, дополнительно введены глицерин и нежирная часть растительного масла при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Глицерин	7,0 - 8,0
Нежирная часть растительных масел	0,4 - 9,0
N-Аминоксимилимидазолин	Остальное

Поставленная задача решается также и тем, что в способе получения отвердителя водоземulsionных композиций, включающем взаимодействие производных жирных кислот с алифатическими полиаминами, в качестве производных жирных кислот применяют растительные масла, а процесс ведут при 120 - 200°C.

В соответствии с одним из вариантов выполнения изобретения в качестве растительных масел используют рапсовое, соевое, льняное, подсолнечное, жирнокислотную часть галлового или их смеси, а в качестве полиаминов - полиэтилен полиамин или диэтилентриамин.

Процесс соответствует общей схеме:



Строение полученных продуктов подтверждается наличием в спектрах ПМР продуктов реакции сигналов CH_3C (δ 0,97 - 1,2 м.д.) CH_2N (δ 2,40 - 2,60 м.д.) имидазолинового цикла и аминоэтильной группы (δ 32,40 - 2,60 м.д.), в ИК спектрах - поглощения групп NH_2 (ν 3300 - 3350 см^{-1}) и C-N имидазолинового цикла (ν 1650 см^{-1}), обнаружением глицерина с помощью метода тонкослойной хроматографии. О циклизации в имидазолин также говорит выделение расчетного количества воды в ходе процесса. Радикал R в полученном отвердителе может быть мономерным и олигомеризованным в зависимости от состояния исходного масла или специальной подготовки его. Как показали эксперименты присутствие глицерина и нежировой части масел в смеси не только не вредит, но и улучшает эмульгируемость композиции на основе отвердителя. Так, время седиментации (ВС определялось путем центрифугирования эмульсий при скорости вращения 7000 об/мин согласно [2]), характеризующее их стабильность при хранении, для композиций по предлагаемому изобретению составляет 65 - 80 мин (см. таблицу), в то время как для композиции-прототипа, в которой нет глицерина и нежировой части растительного масла - 55 - 60 мин, для композиции на основе смолы ЭД-24 и модифицированного аминокимидазолинового отвердителя ИМД без добавок тиомочевина и ДГМТ - 7 - 10 мин, т.е. заметно хуже, чем для предлагаемых композиций отвердителей. Содержание глицерина (СГ) и нежировой части растительных масел (СНЖ) в отвердителе определяется содержанием жировой и нежировой части в маслах и находятся в пределах 7,0 - 8,0 и 0,4 - 9,0% соответственно.

Попытки увеличения СГ в отвердителе ИМР путем дополнительных добавок не привели к улучшению характеристик отвердителя. Так, при содержании глицерина 10% в отвердителе ИМР (пример 13) константа Ка увеличивается до 0,3 против Ка 0,1 для композиции без добавок глицерина (СГ 7,3%). Нижний предел содержания глицерина (7,0%) определяется наиболее низким содержанием жиров в указанных маслах (отвердитель ИМЛ), верхний предел (8,0%) соответствует СГ в отвердителе ИМГ (см. таблицу).

Дополнительное введение в отвердитель компонентов нежировой части масел, как и добавок глицерина, экономически нецелесообразно. Получение компонентов нежировой части масел может быть осуществлено в результате процедуры омыления масел с последующей экстракцией нежировой части органическими растворителями. Однако указанная стадия значительно удорожает продукт, а для использования жировой части масла требуется переводение получающихся солей жирных кислот в кислоты и выделение последних. Кроме того дополнительные добавки нежировой части масла не улучшают показателей Ка аппрета. Так, при увеличении СНЖ в отвердителе

ИМР (пример 14) с 9,0 до 12% Ка увеличивается с 0,1 до 0,4.

Нижний предел СНЖ (0,4%) соответствует минимальному СНЖ в маслах (отвердитель ИМЛ), верхний предел СНЖ (9,0%) соответствует максимальному СНЖ в маслах (отвердитель ИМР).

Применение для получения отвердителя меньших температур значительно удлиняет процесс. Так при кипячении в бензоле (80°C) жиры рапсового масла реагируют с диэтилентриамином не полностью даже после 5 суток превращения. Продукт, полученный длительным кипячением указанных компонентов в толуоле (120°C, 50ч), также содержит небольшие количества промежуточных амидов типа П, что несколько увеличивает константу Ка (до 0,3). При температурах 200°C реакционная смесь сильно темнеет, качество продукта ухудшается, что сказывается на величине Ка. Так, после кипячения в течение 1ч в 1,2,4-триэтилбензоле (220°C) получают отвердитель, обеспечивающий в композиции со смолой ЭД-24 Ка 0,9 - 1,0 против 0,1 - 0,2 для композиции на основе заявляемого отвердителя, время седиментации 40 мин против 70 - 80 мин для лучших эмульсий по изобретению.

Таким образом, граничным температурным интервалом приготовления отвердителя является интервал 120 - 200°C, обеспечивающий высокую скорость процесса (продолжительность реакции 1 - 10ч) и высокое качество аппретирующих композиций (Ка 0,1 - 0,3).

В процессе применяются стехиометрические отношения компонентов реакции (жиров масел и полиаминов). Нарушение указанных соотношений приводит к непроизводительному расходованию веществ и ухудшению качества отвердителя.

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод, что заявляемый состав отвердителя отличается от известного наличием новых компонентов глицерина и нежировой части растительного масла. Таким образом, заявляемое техническое решение соответствует критерию "новизна". Новым является и способ получения отвердителя, т.к. ранее для синтеза отвердителей типа I применяли реакцию жирных кислот или алкиловых эфиров жирных кислот с полиаминами.

Анализ известных составов отвердителей для водоземных композиций показывает, что аминокимидазолиновый компонент I отвердителя известен [2], однако последний не обеспечивает такого высокого качества аппретирования (стабильности аппретов к вымыванию) и устойчивости эмульсий при хранении как заявляемый отвердитель.

Таким образом, между заявляемым составом и способом получения отвердителя и техническим результатом изобретения существует причинно-следственная связь.

Для получения отвердителя используются доступные товарные продукты:

1) Растительные масла - рапсовое ГОСТ 8988 - 77, соевое ГОСТ 7825 - 76, льняное ГОСТ 5791 - 81, подсолнечное ГОСТ 1129 - 73, талловое ГОСТ 14845 - 79 (жирнокислотная фракция).

2) Алифатические полиамины - полиэтиленполиамин "техн" и диэтилентриамин, "техн" или "ч" ТУ 6 - 09 - 2955 - 77.

Ниже приведены примеры конкретного осуществления изобретения.

Пример 1. Получение отвердителя на основе рапсового масла (ИМР). В колбу емкостью 0,5л загружают 88г рапсового масла, 30,9г (0,3моль) диэтилентриамин, 1мл концентрированной соляной кислоты и 200мл ксилола (о-, м-, п- или смеси изомеров). Устанавливают насадку Дина-Старка и кипятят в азеотропном режиме до полного отделения воды (около 7 - 10ч, контроль ГЖХ). В ходе процесса благодаря азеотропному режиму постоянно отделяется имеющаяся в растворе введенная и гигроскопическая вода и среда поддерживается безводной. По завершении нагревания ксилол отгоняют при нормальном давлении, а затем при пониженном (100 - 150мм рт.ст.), отдельно собирая избыточный диэтилентриамин. Остаток сушат в вакууме при 100 - 120°C. Содержание аминогрупп в полученном отвердителе (ИМР): первичных - 2,5 - 2,6; вторичных - 0,2 - 0,3; третичных - 2,6 - 2,8моль/кг, СГ 7,3; СНЖ 9,0%.

Пример 2. Проводят аналогично примеру 1, но в качестве растворителя применяют толуол (температура реакции 120°C). Продолжительность процесса - 50ч. Содержание аминогрупп в отвердителе (ИМР): первичных - 2,0 - 2,3; вторичных - 0,5 - 0,7; третичных - 2,8 - 2,9моль/кг. СГ 7,0; СНЖ 8,6%.

Пример 3. Проводят аналогично примеру 1, но в качестве растворителя применяют дурол (температура реакции - 200°C). Продолжительность процесса - 1ч. Содержание аминогрупп в отвердителе (ИМР): первичных - 2,2 - 2,3; вторичных - 0,2 - 0,3; третичных - 2,7 - 2,9моль/кг, СГ 7,3; СНЖ 8,9%.

Пример 4. Проводят аналогично примеру 1 на основе рапсового масла и полиэтиленполиамин (ИМРП). Содержание аминогрупп в отвердителе: первичных - 2,5 - 2,7; вторичных - 0,2 - 0,3; третичных - 2,6 - 2,8моль/кг. СГ 7,5; СНЖ 8,5%.

Пример 5. Проводят аналогично примеру 1 на основе соевого масла (ИМС). Содержание аминогрупп в отвердителе: первичных - 2,4 - 2,6; вторичных - 0,2 - 0,3; третичных - 2,6 - 2,8моль/кг. СГ 7,2; СНЖ 1,6%.

Пример 6. Проводят аналогично примеру 1 на основе льняного масла (ИМЛ). Содержание аминогрупп в отвердителе: первичных - 2,2 - 2,4; вторичных - 0,4 - 0,6; третичных - 2,7 - 2,9моль/кг. СГ 7,0; СНЖ 0,4%.

Пример 7. Проводят аналогично примеру 1 на основе подсолнечного масла (ИМП). Содержание аминогрупп в отвердителе: первичных - 2,6 - 2,7; вторичных - 0,1 - 0,2; третичных - 2,8 - 3,0моль/кг. СГ 7,3; СНЖ 2,2%.

Пример 8. Проводят аналогично примеру 1 на основе таллового масла (жирнокислотная фракция) (ИМТ). Содержание аминогрупп в отвердителе: первичных - 2,2 - 2,3; вторичных - 0,4 - 0,6; третичных - 2,7 - 2,9моль/кг. СГ 8,0; СНЖ 6,9%.

Пример 9. Проводят аналогично примеру 1, но в качестве растворителя применяют 1, 3, 5-триэтилбензол (~220°C). Продолжительность реакции 1ч. Содержание аминогрупп в отвердителе: первичных - 2,0 - 2,1; вторичных - 0,1 - 0,2; третичных 2,2 - 2,3моль/кг. 7,3% - СГ; СНЖ 8,4%.

Пример 10. Приготовление композиции и аппретирование. В сосуд емкостью 300мл, заполненный на одну треть - половину водой (20 -

30°C), при работающей мешалке загружают 50% - ный раствор диглицидилового эфира бисфенола А и модифицированного аминотилимидазолинового отвердителя в трихлорэтилене. Скорость оборотов мешалки 800 - 1000об/мин. Перемешивание ведут в течение 15 - 20мин. Затем разбавляют полученную эмульсию до необходимой концентрации компонентов, перемешивают в течение 10 - 20мин.

Техническое сукно типа ИКП-13 предварительно промывают водой и отжимают до 80% влажности валами или вакуум-отсосом. Аппретирование проводят на каландре со скоростью наносящего вала 10об/мин при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$, отжима 95 - 100%, скорости движения сукна 0,3 - 0,9м/мин, температуре обогреваемого вала 140 - 150°C, что соответствует нагреву сукна до 130 - 140°C в течение 2ч.

Концентрации реагентов и показатели полученных материалов приведены в таблице.

В состав всех композиций входят также трихлорэтилен, концентрация которого соответствует концентрации эпоксидной смолы, и вода, дополняющая компоненты композиции до 100%.

Приготовление композиций всех отвердителей (ИМР, ИМС, ИМЛ, ИМП, ИМТ) и аппретирование проводят аналогично примеру 10. Полученные показатели аппретов приведены в таблице.

Примеры 11, 12 (сравнительные). Отвердитель по патенту [2] (прототип) растворяют в трихлорэтилене, после чего добавляют раствор диглицидилового эфира дифенилпропана тиомочевину и 1,4-диглицидил-3-метил-1,2,4-триазолон-5 (ДГМТ), композицию эмульгируют в расчетном количестве воды в течение ~40мин при скорости вращения мешалки не менее 3000об/мин. В примере 11 добавок тиомочевину и ДГМТ не делают (аналог). Полученной эмульсией обрабатывают техническое сукно согласно примеру 10. Показатели аппретов см. таблицу.

Примеры 13, 14 (запредельные). Отвердитель ИМР соответствует примеру 1, но СГ в примере 13 - 10,0%, СНЖ в примере 14 - 12%.

Т а б л и ц а

Свойства эмульсий и аппретов на основе заявляемого отвердителя
и диглицидового эфира бисфенола А (ЭД)

№ приме- ров	Массовая доля ЭД, %	Отвердитель		Константа апп- рета (Ка)	Время седи- ментации (ВС), мин
		наименование	массовая доля, мас. %		
1	2	3	4	5	6
1	2,0	ИМР	2,0	0,1	70
-"	3,0	-"	3,0	0,1	70
-"	4,0	-"	4,0	0,1	70
2	2,0	-"	2,0	0,3	60
3	2,0	-"	2,0	0,3	65
4	2,0	ИМРП	2,0	0,2	65
5	2,0	ИМС	2,0	0,1	80
-"	3,0	-"	3,0	0,1	75
-"	4,0	-"	4,0	0,1	70
6	2,0	ИМЛ	2,0	0,2	70
7	2,0	ИМП	2,0	0,2	70
8	2,0	ИМТ	2,0	0,2	65
9	2,0	ИМР	2,0	0,9	40

11	2,0	ИМД	2,0	2,4	10
-"	3,0	-"	3,0	2,5	10
-"	4,0	-"	4,0	2,4	7
12	2,0	ИМД-ДГМТ- тиомочевина	2,0:1,0:0,36	1,7	60
-"	4,0	-"	4,0:2,0:0,72	1,6	55
13	2,0	ИМР	2,0	0,3	65
14	2,0	-"	2,0	0,4	65