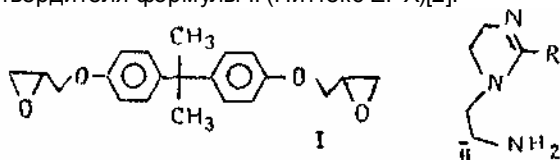


Изобретение относится к химической технологии волокнистых материалов, а именно, к композициям для аппретирования волокнистых материалов - шерстяных, хлопчатобумажных и смешанных тканей, а также бумаги и может быть использовано в производстве износоустойчивых и несминаемых текстильных материалов, в частности, сукон для бумагоделательных машин.

Известна полиакриловая композиция М-1 на основе водной эмульсии полиметил-акрилата, которую используют для пропитки сукон бумагоделательных машин [1].

Однако, она увеличивает срок службы бумагоделательных сукон по сравнению с необработанным всего на 8-10%.

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому результату является водоземulsionная композиция на основе диглицидилового эфира бисфенола А формулы I (Ниттекс EPS) и имидазолинового отвердителя формулы II (Ниттекс EPX)[2].



Где R - остаток олигомеризованных ненасыщенных жирных кислот (линолевой или линоленовой) (продукция фирмы Clba Gelgy AG).

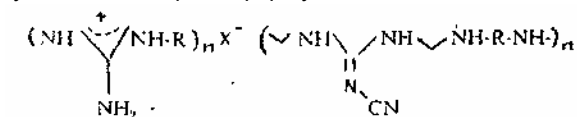
Композиция "Ниттекс" эмульгируется в воде в присутствии органических растворителей (хлорированные углеводороды, ацетон).

Недостатками композиции "Ниттекс" являются невысокая устойчивость аппрета к вымыванию в воде, характеризуемая коэффициентом вымывания кв, (кв 15,5 при концентрациях компонентов 1%, 6,8-7,0 при рабочих концентрациях компонентов 2%); необходимость предварительного эмульгирования водонерастворимых компонентов в присутствии токсичных или огнеопасных растворителей (хлорированные углеводороды, ацетон); невысокая стабильность получаемых эмульсий при хранении.

В основу изобретения поставлена задача создать такую композицию для аппретирования волокнистых материалов, которая, благодаря подбору компонентов, позволила бы увеличить стабильность аппретов к вымыванию в воде, отказаться от операции эмульгирования композиции.

Техническим результатом изобретения является увеличение стабильности аппретов к вымыванию в воде, устранение необходимости эмульгирования компонентов композиции, исключение применения высокотоксичных и огнеопасных органических растворителей в композиции, и улучшение экологичности процесса аппретирования, увеличение фильтрующей способности аппретированных бумагоделательных сукон.

Указанный технический результат достигается тем, что композиция, включающая эпоксидную смолу, отвердитель и воду, в качестве эпоксидной смолы содержит 1,4-диглицидил-3-метил-1,2,4-триазол-5-он или 1,3-диглицидил-5,5-диметилимидазолидин-2,4-дион, а в качестве отвердителя - водорастворимый олигомер гуанидинового ряда формул:



где R=(CH₂)₆, (CH₂)₂NH(CH₂)₂, X=Cl, SCN, n=1-5.

при следующем соотношении компонентов, мас. %:

1,4-Диглицидил-3-метил-1,2,4-триазол-5-он	
или 1,3-диглицидил-5,5-диметилимидазолидин-2,4-дион	1-4
Отвердитель	0,25-2,16
Вода	Остальное

Концентрация отвердителя соответствует стехиометрическому отношению эпоксидная смолаотвердитель.

Между совокупностью существенных признаков заявляемого способа и достигаемым техническим результатом существует причинно-следственная связь. Использование в композиции водорастворимых эпоксидных смол гетероциклического ряда - 1,4-диглицидил-3-метил-1,2,4-триазолона-5 (ДГМТ) и 1,3-диглицидил-5,5-диметилимидазолидин-2,4-диона (ДГИД), водорастворимых олигомерных отвердителей гуанидинового ряда позволяет достичь высокий уровень устойчивости аппретов к вымыванию в воде: кв для сукон принимает значения 0,7-7,7 (см. табл.), в лучших вариантах 0,7-2,9 при рабочих концентрациях эпоксидных компонентов 2-4%, что заметно лучше чем для композиции "Ниттекс" (кв 1,9-6,8). При этом композиция "Ниттекс" не может применяться при концентрациях существенно больше 2% из-за высокой жесткости получаемых аппретированных сукон (т.е. кв>6,8). Высокая стабильность аппретов достигается также на хлопчатобумажных тканях и бумаге.

В результате аппретирования новыми композициями существенно возрастает по сравнению с прототипом фильтрующая способность сукон, что находит отражение в возрастании их рабочей воздухопроницаемости W (после трехдневной приработки) с 400-440 до 460-530 л/м² мин. Последняя является одним из важнейших показателей качества сукон и увеличивается при улучшении качества аппретов.

Применение водных растворов эпоксидной композиции для аппретирования текстильных материалов

позволяет исключить необходимость в подборе специального оборудования (двигателей, мешалок) для эмульгирования. Исключается также налипание полимера на оборудовании и, как следствие, необходимость в его очистке,

Для приготовления заявляемой композиции не требуется применения высокотоксичных (хлорированные углеводороды) и огнеопасных (ацетон) растворителей, что позволяет лучше решать экологические проблемы производства.

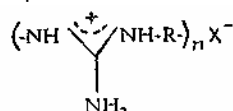
Использование заявляемых композиций при концентрациях эпоксидного компонента <1% приводит к значительному росту величин кв (до 15-40), т.е. к уменьшению степени закрепления аппретов на сукне. При увеличении концентраций эпоксидного компонента величины кв уменьшаются и такие композиции могут быть эффективно использованы для пропитки волокнистых материалов или бумаги, особенно, в целях придания последней повышенной жесткости (например, упаковочным материалам). Однако, концентрация эпоксидных соединений выше 40% применять нецелесообразно, так как в этом случае композиция приобретает вязкую консистенцию, что препятствует равномерному нанесению состава на волокнистый материал. Для пропитки бумагоделательных сукон рекомендуется использовать растворы с концентрацией эпоксидной смолы не более 4%, так как уже при концентрации 5% изделие получается слишком жестким и может подвергаться необратимым деформациям при изгибе. Поэтому оптимальными концентрациями используемых нами эпоксидных соединений при работе на сукнах следует считать 2-4%. Концентрации отвердителя соответствуют стехиометрическим отношениям с эпоксидными соединениями.

1,4-Диглицидил-3-метил-1,2,4-триазол-ДГМТ представляет собой вязкую жидкость или пасту светло-желтого или буро-желтого цвета с содержанием эпоксидных групп 35-39%, теоретически 40.7%.

Соединение получают конденсацией 3-замещенного 1,2,4-триазол-5-она с эпихлор-гидрином в присутствии каталитических количеств амина с последующим дегидро-хлорированием образующегося хлоргидри-нового производного NaOH [3].

1,3-Диглицидил-5,5-диметилимидазол-идин-2,4-дион (ДГИД) бледно-желтая вязкая жидкость с содержанием эпоксидных групп 33-35% (теор. 35,8%). Получают конденсацией 5,5-диметилимидазолидин-2,4-диона с эпихлоргидрином в присутствии третичных аминов с последующим дегидрохлорированием NaOH [4].

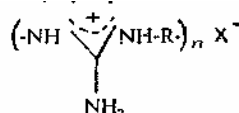
Водорастворимый ионный олигомерный отвердитель гуанидинового ряда формулы



где R=(CH₂)₆, X=Cl, n=1,5

который под названием "метацид" применяется в качестве антисептика и фунгицида {53-

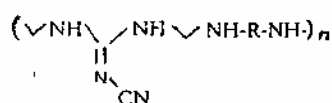
Ионные олигомерные гуанидиниевые отвердители формулы



где R=(CH₂)₂NH(CH₂)₂, X=Cl, SCN, n=1-5

были получены впервые из соответствующей соли гуанидина и диэтилентриамин. Они представляют собой бесцветные или бледно-желтые вязкие жидкости и содержанием аминогрупп 3,0-3,6 моль/кг, хлора и тиоцианат ионов 4,6-5,0 моль/кг, молекулярной массой 200-900. Строение подтверждено наличием в ИК-спектрах полос поглощения ν 3100/3500 см⁻¹ (группы NH, NH₂).

Олигомерные amino-циангуанидиновые отвердители Формулы



Были получены впервые из циангуанидина, формальдегида и алифатических полиаминов (гексаметилендиамина или диэтилентриамин) по реакции Манниха. Они представляют собой бесцветные или желтые вязкие жидкости с содержанием аминогрупп около 5,5 моль/кг и молекулярной массой 200-900. Строение подтверждено наличием в ИК спектрах полос поглощения 3100-3450 см⁻¹ (группа NH), ν 1560-1570 см⁻¹ (группа C=N), ν 2100-2110 см⁻¹ (группа C=N).

Все испытания проводились на прессовых иглопробивных бумагоделательных сукнах ИКП-13 состава: шерсть-полиамидное волокно (монопить), хлопчатобумажных тканях и фильтровальной бумаге (ТУ 6-09-1706-82, черная лента).

Оценка стабильности аппретов к вымыванию производилась по коэффициенту вымывания аппретов кв на аппретируемых материалах (иглопробивных бумагоделательных сукнах ИКП-13, хлопчатобумажных тканях и бумаге).

Образцы материалов величиной 0,2-2 г предварительно сушили при 130°C в течение 2 ч, затем выдерживали на воздухе в течение 2 ч, взвешивали на аналитических весах, затем образцы пропитывали композицией, отжимали до 95-100% привеса и после сушки в термошкафу в течение 2 ч и выдержки на воздухе в течение 2 ч взвешивали. Вымывание аппрета оценивали по потере массы образцом после 12 ч выдержки в воде при комнатной температуре.

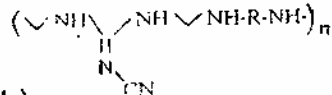
Расчет коэффициента вымывания кв производили по формуле

$$k_B = \frac{m_a^b / m_a}{m_a / m_{обр}} = \frac{m_a^b m_{обр}}{m_a^2}$$

Где $m_{обр}$ - масса исходного образца, г;
 m_a - масса аппрета, вычисленная по разности масс аппретированного образца после термообработки и исходного образца;

m_a^b - масса вымытого аппрета, равная разности масс аппретированного образца после термообработки и образца после выдержки его в воде.

Пример 1. а) Получение отвердителя Формулы



где $R=(CH_2)_6$;

$n=1-5$.

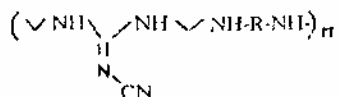
Суспензию 33,6 г (0,4 моль) циангуанидина в 61,2 г (0,82 моль) 40%-ного формалина перемешивают в течение 2 часов. Полученную суспензию оксиметильных производных циангуанидина порциями при перемешивании вливают в заранее приготовленный раствор 46,4 г (0,4 моль) гексаметилендиамина в 40 мл воды в течение 0,5 часа. Перемешивание продолжают 0,5 часа при комнатной температуре и затем при нагревании (90-100°C) в течение ~ 3 ч до почти полного растворения белого осадка. Небольшое количество белых хлопьев (вероятно, сшитого олигомерного вещества) отфильтровывают. Фильтрат представляет собой раствор блоксолигомера с $[R=(CH_2)_6]$ в воде, который в случае необходимости упаривают в вакууме до получения вязкого безводного продукта. Содержание аминогрупп - 0,8-1,0 моль/кг %, молекулярная масса 412 (определение криоскопическим методом). Выход 79,7 г (89%).

Найдено, %: C 52,5, H 9,1, N 40,0, M 412

$(C_{10}H_{20}N_6)_n$

Вычислено для димера $n=2$; C 53,6, H 8,9, N 37,5, M 448.

б) Получение отвердителя формулы



где $R=(CH_2)_2NH(CH_2)_2$;

$n=1-5$.

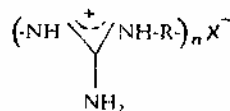
Отвердитель получают аналогично 1а, но в качестве полиамина используют диэтилентриамин. Выход 81,0 г (96%).

Найдено, %: C 44,9, H 8,0, N 47,3, M 398

$(C_8H_{17}N_7)_n$

Вычислено для димера $n=2$; C 45,5, H 8,1, N 46,4, M 422.

в) Получение отвердителя формулы



где $R=(CH_2)_6$,

$X=SCN$.

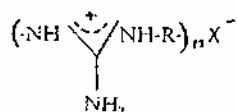
Смесь 0,1 моль роданистого гуанидина и 0,1 моля гексаметилендиамина нагревают при 120-125°C до полного удаления 0,2 моль аммиака обычно в течение 1,5-2 ч (контроль по массе реакционной смеси). Выход 19,9 г (100%)

Найдено, %: C 47,5, H 7,9, N 27,4, S 15,5. M 380. SCN-ионов 5,00 моль/кг.

Вычислено, %: C 48,2, H 8,0, N 28,1, S 16,1 M 200 (для-1). SCN-ионов 5,03 моль/кг

Полученный плав охлаждают до комнатной температуры и используют в аппретирующих композициях. В случае необходимости отвердитель в горячем виде может быть разбавлен водой и др. полярными растворителями (спирты, диметилформамид и др.) и применяться в менее вязком состоянии

г) Получение отвердителя формулы

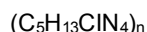


где $R=(CH_2)_2NH(CH_2)_2$; $X=Cl$,

$n=1-5$.

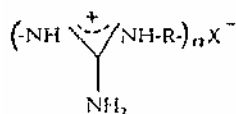
Отвердитель получают аналогично 1в, но в качестве полиамина используют диэтилентриамин, а гуанидин - в виде солянокислой соли. Выход 16,1 г (98%).

Найдено, %: C 36,0, H 7,7. Cl 21,3, N 33,6. M 465



Вычислено для $n = 1$, %: С 36,5, Н 7,9, Cl 21,6, N34,0, М 164,5.

д) Получение отвердителя формулы



где $R=(CH_2)_2NH(CH_2)_2$ $X=SCN$, $n=1-5$. Отвердитель получают аналогично 1 г из роданистого гуанидина.

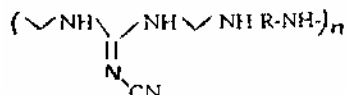
Выход 18,5 г (99%).

Найдено, %: С 38,4, Н 7,0, N 37,4, S 17,0, М 410. SCN-ионов 5,04 моль/кг.

Вычислено для $n = 1$, %: С 38,5, Н 6,9, N 37,4, S 17,1, М 187. SCN-ионов 5,35 моль/кг.

Пример 2. Приготовление композиции и аппретирование.

В бак на 200 л, содержащий расчетное количество воды, при температуре 20-30°C при работающей мешалке загружают 2 кг ДГМТ и 0,9 кг отвердителя формулы



где $R=(CH_2)_6$ (содержание ингредиентов в композиции равно соответственно 1,0 и 0,45 мас.%). После растворения компонентов композиции полученный раствор становится пригодным для аппретирования. Техническое сукно предварительно промывали водой и отжимали до ~ 80% влажности между валами. Аппретирование во всех примерах проводили на каландре при температуре 20 + 5°C, отжиме 95-100%, скорости движения сукна 3,5-4 м/мин, в 2-3 прохода. Затем производилась сушка и термообработка при скорости движения сукна 0,3-0,9 м/мин, температуре обогреваемого вала 145 ± 50°C, что соответствует нагреву сукна до 135 ± 50°C, в течение 2 ч.

Использование композиции позволяет получить сукно с высокой фильтрующей способностью (рабочая воздухопроницаемость сукна после трехдневной приработки составляет 460-530 л/м² мин против 400-440 л/м² у прототипа) при исключении необходимости получения эмульсии в органическом растворителе.

Остальные примеры (концентрации реагентов, показатели полученных материалов) приведены в таблице.

Пример 40 (сравнительный). 2 кг отвердителя Ниттекс-EXP растворяют в 1,4 кг ацетона или 2 кг трихлорэтилена, после чего добавляют 2 кг эпоксидной смолы Ниттекс-EPS, затем композицию эмульгируют в расчетном количестве (196 кг) воды в течение 40 мин при скорости вращения мешалки не менее 3 тыс. об/мин.

Полученной эмульсией обрабатывают техническое сукно согласно примеру 2.

Пример	Эпоксидное соединение		Отвердитель		Коэффициенты вымывания аппретов в воде, кв		
	наименование	содержание в композиции, %	наименование	содержание в композиции, %	на сукне	на ткани	на бумаге
2	ДГМТ	1,0	$R=(CH_2)_6$	0,45	8,1	1,9	0,3
3	— " —	2,0	$R=(CH_2)_6$	0,90	2,9	0,8	0,1
4	— " —	4,0	— " —	1,79	1,6	0,5	0,1
5	— " —	1,0	— " —	0,29	12,0	4,1	0,27
6	— " —	2,0	$R=(CH_2)_2NH(CH_2)_2$	0,58	5,0	2,0	0,05
7	— " —	4,0	— " —	1,16	0,7	0,4	0,02
8	ДГИД	1,0	— " —	0,43	17,0	10	1,9
9	— " —	2,0	$R=(CH_2)_6$	0,86	4,2	0,6	0,2
10	— " —	4,0	— " —	1,72	0,9	0,09	0,1
11	— " —	1,0	— " —	0,33	8,8	3,7	0,9
12	— " —	2,0	$R=(CH_2)_2NH(CH_2)_2$	0,65	4,2	2,4	0,8
13	— " —	4,0	— " —	1,29	0,7	1,0	0,5
14	ДГМТ	1,0	— " —	0,48	3,1	1,7	0,5
5	— " —	2,0	— " —	0,96	2,6	1,1	0,2

При- мер	Эпоксидное соеди- нение		Отвердитель		Коэффициенты вымывания апп- ретов в воде, кв		
	наимено- вание	содержа- ние в компози- ции, %	наименование	содержа- ние в компози- ции, %	на сукне	на ткани	на бумаге
16	ДГМТ	4,0	$R=(CH_2)_6$ $X=Cl$	1,92	1,5	0,4	0,08
17	— " —	1,0	$R=(CH_2)_6$, $X=SCN$	0,54	2,9	2,6	2,0
18	— " —	2,0	— " —	1,08	2,2	1,8	1,0
19	— " —	4,0	— " —	2,16	1,8	1,5	0,4
20	— " —	1,0	— " —	0,27	1,6	1,9	0,5
21	— " —	2,0	$R=(CH_2)_2NH(CH_2)_2$	0,54	1,1	1,3	0,3
22	— " —	4,0	$X=Cl$	1,06	0,7	0,7	0,2
23	— " —	1,0	— " —	0,25	5,0	3,7	2,7
24	— " —	2,0	$R=(CH_2)_2NH(CH_2)_2$	0,50	3,1	2,1	1,4
25	— " —	4,0	$X=SCN$	0,98	1,3	0,5	0,2
26	ДГИД	1,0	— " —	0,47	13,5	9,0	1,3
27	— " —	2,0	$R=(CH_2)_6$, $X=Cl$	0,94	9,3	6,9	1,3
28	— " —	4,0	— " —	1,88	4,1	2,5	0,8
29	ДГИД	1,0	$R=(CH_2)_6$, $X=SCN$	0,53	5,4	2,5	1,9
30	— " —	2,0	— " —	0,06	4,2	1,9	1,1
31	— " —	4,0	— " —	2,10	2,9	1,4	0,3
32	— " —	1,0	— " —	0,33	7,0	7,6	1,0
33	ДГИД	1,0	$R=(CH_2)_2NH(CH_2)_2$	0,25	7,5	8,8	1,6
34	— " —	2,0	$X=Cl$	0,65	3,2	5,8	0,7
35	— " —	4,0	— " —	1,30	1,2	2,6	0,3
36	ДГИД	1,0	— " —	0,40	6,0	3,1	1,6
37	— " —	1,0	$R=(CH_2)_2NH(CH_2)_2$	0,25	7,1	4,4	2,3
38	— " —	2,0	$X=SCN$	0,79	3,6	1,8	1,0
39	— " —	4,0	— " —	1,58	1,9	1,1	0,5
Прото- тип							
40	"Ниттекс EPS"	1,0	"Ниттекс EPX"	1,0	15,3	12,3	8,1
41	— " —	2,0	— " —	2,0	6,8	3,7	2,0
42	— " —	4,0	— " —	4,0	1,9	0,8	0,3

П р и м е ч а н и е. Ошибка измерений кв в диапазоне значений $кв > 1$ — не более 10%, при значениях $кв < 1$ ошибка не превышает 50%.