



УКРАЇНА

(19) UA (11) 83119 (13) C2

(51) МПК (2006)

C08G 59/00

C08K 5/053 (2008.01)

C08K 3/16 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПРИСКОРЮВАЧІВ ТВЕРДІННЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

1

(21) а200609711

(22) 11.09.2006

(46) 10.06.2008, Бюл.№ 11, 2008 р.

(72) ЗУБКОВА ЗІНАІДА АНДРІЇВНА, UA, ГЕОРГІЦА  
ТЕТЯНА ОЛЕКСІЇВНА, UA, СТЕЦЮК МАРІЯ ПИ-  
ЛИПІВНА, UA, ЛИКОВ ІЛЛЯ ВАЛЕРІЙОВИЧ, UA(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-  
ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ПЛАСТИЧНИХ МАС, UA

(56) SU, 388776, A, 05.07.1973

UA, 69160, A, 16.08.2004

SU, 802332, A, 07.02.1981

SU, 802334, A, 07.02.1981

SU, 857184, A, 25.08.1981

CS, 266023, A, 13.06.1990

2

DE, 3706088, A1, 08.09.1988

JP, 02255827, A, 16.10.1990

JP, 63165429, A, 08.07.1988

(57) Спосіб одержання прискорювачів твердіння епоксидних смол на базі комплексу триетилбензиламонійхлориду з хлористим цинком, який відрізняється тим, що конденсацію хлористого бензилу з триетиламіном та наступну взаємодію утвореної четвертинної солі амонію з хлористим цинком проводять безпосередньо у середовищі активного розріджувача, яким є ди- та полігідроксилвмісні сполуки, а саме - етилен-, пропілен-, діетиленгліколь, гліцерин, при температурі 70-90°C.

Винахід стосується областей прискорювачів твердіння епоксидних смол ангідридами дікарбонових кислот та удосконаленому способу їх отримання.

Відомо використання у якості прискорювача твердіння епоксидних смол ангідридами дікарбонових кислот комплексу триетилбензиламонійхлориду з хлористим цинком (прискорювач А-30-1,5) формули  $C_6H_5CH_2(C_2H_5)_3NCl \cdot 1,5ZnCl_2$  (АС 388776, регламент ДХТІ, 1976) [1-3]. Перевагою цього прискорювача у порівнянні з традиційним 2,4,6-трис(диметиламінометил)фенолом (УП-606/2) (ТУ У 6-00209817.035-96) є можливість покращання технологічних властивостей епоксидних композицій: їх життєздатність при 20°C збільшується із двох до тридцяти діб, а у разі використання для

Окрім цього, прискорювач А-30-1,5 забезпечує високу швидкість твердіння при 100-15 0°C і дає можливість отримання полімерних матеріалів з комплексом достатньо високих фізико-механічних та електроізоляційних властивостей.

Відомий спосіб отримання прискорювача А-30-1,5 [4] має свої недоліки.

Суть цього способу полягає у тому, що він складається з декілька стадій:

1 стадія) - попередньо у водному середовищі проводять конденсацію хлористого бензилу з триетиламіном до утворення солі чотирьох-заміщеного амонію, яку потім за допомогою реакції з хлористим цинком перетворюють у комплексну сполуку.

2 стадія) - виділення цільового продукту здійснюють за допомогою відгонки води спочатку у нормальних умовах, а потім у вакуумі при температурі 130-150°C.

Важливою властивістю цього прискорювача є те, що за консистенцією він являє собою високов'язку смолоподібну масу, яка схильна до кристалізації та вологопоглинання, тому використання його можливо при:

- безпосередньому суміщенні його з рідкими ангідридами кислот, наприклад, з ізометилтетрагідрофталевим ангідридом (ізо-МТГФА) (ТУ 6-10-124-91), яке, як за правило, проводять при температурі 120-130°C, після чого розчин охолоджують

(13) C2

(11) 83119

(19) UA

до 60-70° С та змішують з рідкою епоксидіановою смолою, наприклад, марки ЕД-20 (ДСТУ 2093-92) [3];

- або попередньому розчиненні А-30-1,5 при нагріванні у відповідних розчинниках (3 стадія).

Природно це пов'язано з додатковими трудовата енерговитратами, а багатократний розігрів прискорювача, особливо у випадку недостатньої герметичності тари, призводить до поглинання вологи із навколишнього середовища.

Такий спосіб отримання прискорювача, як і його використання, не є економічним, бо пов'язаний з високими енерго- та трудовитратами. Цей спосіб отримання прискорювача вибраний за прототип.

Прискорювачі розроблялися з метою спрощення технології їх отримання, покращення їх технологічних властивостей, полегшення їх сумісності з рідкими ангідридами кислот.

Спосіб, що заявляється, складається з однієї стадії: під час отримання прискорювача згідно з запропонованим способом, конденсацію хлористого бензилу (ТУ 6-01-8533-83 изм.1-3) з триетиламіном (ГОСТ 9966-93) та наступну взаємодію утвореної четвертинної солі амонію з хлористим цинком (ГОСТ 7345-78) проводять безпосередньо у середовищі ді-та-полігидроксилмістячих речовин, таких як: етиленгліколь (ГОСТ 10164-75), пропіленгліколь (ТУ 6-09-2434-81), діетиленгліколь (ГОСТ 10136-77), гліцерин (ГОСТ 6259-75), при температурі (70-90)°С. Таким чином, процес здійснюється за одноапаратною схемою і не є пов'язаним з високотемпературним виділенням побічних продуктів і додатковою стадією розчинення комплексної сполуки у розріджувачах або розчинниках.

Отримані запропонованим способом прискорювачі являють собою однорідні рідкі продукти, які є легкосумісними при температурі навколишнього середовища з рідкими ангідридами дикарбонових кислот, рідкими епоксидіановими смолами та композиціями на їх основі.

За фізико-хімічними характеристиками вони не поступаються за якістю прискорювачам, які отримані розчиненням відомого А-30-1,5 у відповідних гідроксил-містячих речовинах (тобто метод-прототип (табл.1), а за активністю під час твердіння епоксидних смол та властивостями полімерів вони іноді і перевищують, (особливо за прикладом 2), про що зазначено даними у табл.2. Причинно-

наслідковий зв'язок поміж отримуваними результатами фізико-механічних досліджень та складом прискорювача є частково передбаченими. Скоріш за все, дані табл.2 можна пояснити тим, що запропоновані у способі отримання прискорювачів полігидроксилмістячі речовини відіграють роль не тільки розчинників комплексу хлористого цинку з триетилбензиламонію хлориду, а активних розріджувачів (речовин, які приймають участь при утворенні структури полімера)

Відомості, які підтверджують можливість здійснення винаходу

#### Приклад 1

У колбу загрузають 432,2г етиленгліколя, 101,2г (1моль) триетиламіну та 126,6г (1моль) хлористого бензилу. Масу з перемішуванням підігрівують до температури 70-75°С та витримують протягом 5-6 годин. Впродовж утворення триетилбензиламоніюхлориду спершу мутна реакційна маса стає прозорою. Після цього піднімають температуру до 80-90°С і порціями (приблизно по 50-70г) вводять 204,4г (1,5 моля) хлористого цинку. Після додачі усього хлористого цинку масу перемішують ще 1-1,5 години до повного його розчинення і утворення гомогенної маси. Вихід продукту 100%.

#### Приклад 2

Прискорювач отримують у умовах прикладу 1 із 432,2г діетиленгліколю, 126,6г (1 моль) хлористого бензилу, 101,2 (1моль) триетиламіну і 204,4г (1,5 моля) хлористого цинку. Вихід 100%.

#### Приклад 3

Прискорювач отримують у умовах прикладу 1 із 432,2г пропіленгліколю, 126,6г (1 моль) хлористого бензилу, 101,2г (1моль) триетиламіну і 204,4 (1,5 моля) хлористого цинку. Вихід 100%.

#### Приклад 4

Прискорювач отримують у умовах прикладу 1 із 432,2г гліцерину, 126,6г (1 моль) хлористого бензилу, 101,2г (1 моль) триетиламіну і 204,4г (1,5 моля) хлористого цинку. Вихід 100%.

#### Література:

1. Лабинская Н.В., Гаврилюк В.П., Мощинская Н.К. Пласт, массы, 1986, №1, с.56
2. Лабинская Н.В., Коваленко Л.Г., Гаврилюк В.Г., Пласт, массы, 1986, № 10, с.56
3. Суслов А.П., Кожухова И., Чегодаева П.П., Лабинская Н.В. Пласт, массы, 1984, № 9, с. 43
4. АС №388776 опубл. в бюл. 1, 1973, №29.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості прискорювачів

№ п/п	Найменування показників	Активний розріджувач							
		етиленгліколь		діетиленгліколь		пропіленгліколь		гліцерин	
		Приклад 1	Розчин А-30-1,5	Приклад 2	Розчин А-30-1,5	Приклад 3	Розчин А-30-1,5	Приклад 4	Розчин А-30-1,5
1.	Реакція середовища, рН	5,4	5,5	4,8	4,7	4,9	4,9	5,7	5,8
2.	Умовна в'язкість за ВЗ-246 (діаметр сопла 6 мм) при 25°С, с	12	13	47	49	51	53	98	96

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості полімерів  
на базі епоксидної композиції: смола - епоксидіанова смола марки ЕД-20 (100 мас.ч.),  
твердник - ізометилтетрагідрофталевий ангідрид (70мас.ч.) і різних прискорювачів у вигляді 50%-ного розчину <sup>1)</sup>

№ п/п	Найменування показників	Прискорювачі					
		За при- кладом 1	За прикла- дом 2	За при- кладом 3	За прикла- дом 4	А-30-1,5	Розчин А-30-1,5 в диетиленглі- колі
1.	Кількість прискорювача на 100г смоли	3,0	3,0	3,0	3,0	1,5 <sup>2)</sup>	3,0
2.	Час желатинізації при 100°С, хвил.	110	115	125	120	ПО	117
3.	Ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м <sup>2</sup>	24	30	27	25	27	28
4.	Міцність при розтягуванні, МПа	59	65	60	58	62	63
5.	Відносне подовження, %	7,5	8,4	8,6	7,9	6,7	8,1
6.	Руйнівне напруження, МПа, при - згинанні - стисканні	90	95	92	89	93	92
		130	128	123	118	128	118
7.	Теплостійкість за Мартенсоном, °С	120	120	117	118	120	118
8.	Водопоглинання за 24год., %	0,06	0,05	0,06	0,07	0,08	0,08
9.	Питомний об'ємний електричний опір, ом·м	1,0·10 <sup>14</sup>	1,2·10 <sup>14</sup>	1,0·10 <sup>14</sup>	9,6·10 <sup>13</sup>	1,0·10 <sup>14</sup>	1,0·10 <sup>14</sup>
10.	Електрична міцність, мВ/м	24,8	25,2	24,2	23,9	24,6	24,5

Примітка

1. Режим твердіння:

120°С - 2 години, 140°С - 2 години, 150°С - 2 години.

2. Оскільки прискорювачі за прикладом 1-4 є 50% розчини комплексу триетилбензиламонійхлориду з ZnCl<sub>2</sub>, то їх бра-  
ли у кількості у 2 рази більше, ніж А-30-1,5