



(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)



1-0028259

(51)⁸ C07D 519/00; C08G 59/66

(13) B

(21) 1-2017-03520

(22) 10/03/2016

(86) PCT/JP2016/057679 10/03/2016

(87) WO 2016/143879 15/09/2016

(30) 2015-048959 12/03/2015 JP

(45) 25/05/2021 398

(43) 27/11/2017 356A

(73) SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION (JP)

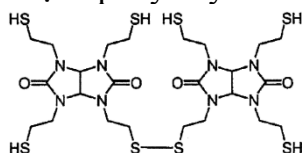
8-537-1, Doki-cho Higashi, Marugame-shi, Kagawa 763-8504, Japan

(72) MATSUDA Akikazu (JP); OKUMURA Naoto (JP); KUMANO Takeshi (JP).

(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) HỢP CHẤT MERCAPTOETHYLGLYCOLURIL, CHẤT LƯU HÓA DỪNG CHO NHỰA EPOXY, CHẾ PHẨM NHỰA EPOXY, CHẤT DÍNH KẾT VÀ CHẤT BỊT KÍN CHỨA HỢP CHẤT NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (I). Sáng chế cũng đề cập đến chất lưu hóa dùng cho nhựa epoxy chứa hợp chất nêu trên, chế phẩm nhựa epoxy chứa chất lưu hóa dùng cho nhựa epoxy, và chất dính kết và chất bịt kín chứa chế phẩm nhựa epoxy này.



(1)

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hợp chất mercaptoethylglycoluril và ứng dụng của hợp chất này, và cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến hợp chất glycoluril được phân loại vào hệ thiol, chất lưu hóa dùng cho nhựa epoxy chứa hợp chất này, chế phẩm nhựa epoxy chứa chất lưu hóa dùng cho nhựa epoxy này, và chất dính kết và chất bịt kín chứa chế phẩm nhựa epoxy này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hợp chất glycoluril là hợp chất dị vòng có bốn nitơ urê trong cấu trúc vòng của nó, và được sử dụng rộng rãi làm nguyên liệu thô trong sản xuất các chất khác nhau và là thành phần của các dược chất trong các ứng dụng khác nhau, bằng cách tận dụng khả năng phản ứng của nitơ urê.

Ví dụ, đã biết rằng hợp chất glycoluril được cho phản ứng với andehyt như dimetoxyetanal để tạo ra nhựa dẻo amino và sản phẩm phản ứng thu được được sử dụng làm chất tạo liên kết ngang cho xenluloza (xem tài liệu patent 1).

Cũng đã biết rằng nhũ tương chứa copolyme của vinyl axetat, etylen và monome có thể tự liên kết ngang, và hợp chất tetrametylol glycoluril được sử dụng làm chất gắn kết cho vải không dệt (xem tài liệu patent 2).

Còn biết rằng việc sử dụng hợp chất nêu trên làm chất tạo liên kết ngang để cố định hợp chất polyhexametylen biguanua, mà là chất kháng vi sinh vật polyme tan được trong nước, vào sợi (xem tài liệu patent 3).

Các hợp chất có nhiều nhóm anlyl phản ứng cao trong phân tử, ví dụ, trianlylisoxyanurat, được dùng rộng rãi làm chất tạo liên kết ngang cho nhựa tổng hợp hoặc cao su tổng hợp. Hợp chất tetraanlylglycoluril, mà có chức năng giống như trianlylisoxyanurat, cũng đã được biết đến (xem tài liệu patent 4).

Mặt khác, các hợp chất có nhiều nhóm thiol trong phân tử cũng đã được biết đến như một chất lưu hóa dùng cho nhựa epoxy. Ví dụ, chế phẩm nhựa epoxy chứa hợp chất polythiol được sử dụng làm chất lưu hóa và sản phẩm phản ứng của amin với hợp chất

epoxy làm chất tăng tốc lưu hóa được đề xuất. Có thể nói rằng chế phẩm nhựa epoxy có tuổi thọ làm việc lâu dài và được lưu hóa nhanh chóng ở nhiệt độ tương đối thấp (xem tài liệu patent 5).

Chế phẩm nhựa epoxy chứa sản phẩm phản ứng của hợp chất isoxyanat với hợp chất có ít nhất một nhóm amin bậc một và/hoặc bậc hai trong phân tử như là chất tăng tốc lưu hóa cũng được đề xuất. Có thể nói rằng chế phẩm nhựa epoxy cũng có tuổi thọ làm việc dài và có khả năng lưu hóa ưu việt (xem tài liệu patent 6).

Ngoài ra, tris(3-mercaptopropyl)isoxyanurat, mà còn được gọi là trithiol isoxyanurat, được đề xuất làm chất lưu hóa có khả năng tạo ra sản phẩm được lưu hóa của nhựa epoxy ưu việt về tính chịu nước, bởi vì nó không có nhóm este trong phân tử (xem tài liệu patent 7).

Tài liệu viện dẫn

Tài liệu patent

Tài liệu patent 1: JP-A-H08-67729

Tài liệu patent 2: JP-A-H02-261851

Tài liệu patent 3: JP-A-H07-82665

Tài liệu patent 4: JP-A-H11-171887

Tài liệu patent 5: JP-A-H06-211969

Tài liệu patent 6: JP-A-H06-211970

Tài liệu patent 7: JP-A-2012-153794

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Ngoài ra, các hợp chất mà trong đó vị trí N của hợp chất glycoluril được thế với nhóm mercaptoalkyl đã được biết đến, và trong số chúng, hợp chất glycoluril có nhóm mercaptoethyl có chức năng là chất lưu hóa ưu việt cho nhựa epoxy mà đạt được độ đảm bảo chống hơi ẩm cao (Đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số. 2013-193567, JP-A-2015-059099).

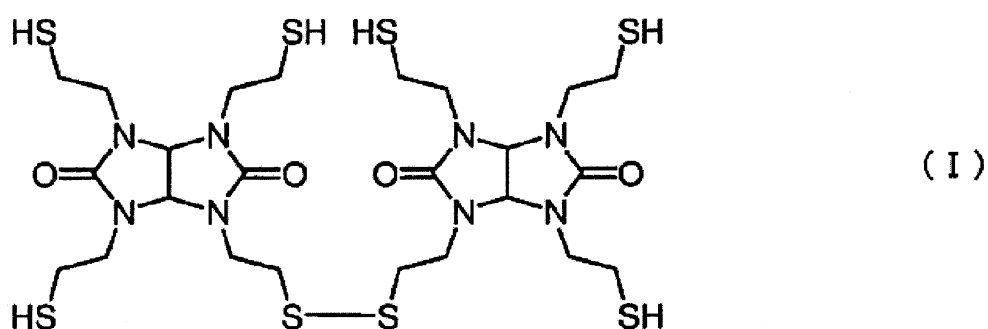
Tuy nhiên, do hợp chất glycoluril này là chất rắn ở nhiệt độ thường, các tinh thể dễ dàng bị kết tủa trong lúc phối chế với nhựa epoxy, do đó có vấn đề ở chỗ chế phẩm trở nên không đồng đều.

Sáng chế đã được thực hiện trên cơ sở xem xét các tình huống này, và mục đích của sáng chế là đề xuất hợp chất mercaptoethylglycoluril, chất lưu hóa dùng cho nhựa

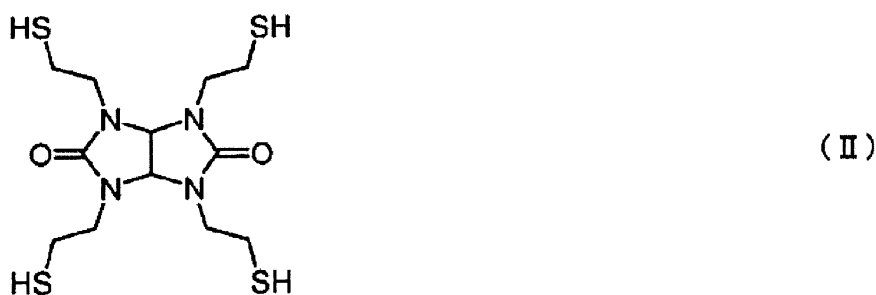
epoxy chứa hợp chất này, chế phẩm nhựa epoxy chứa chất lưu hóa dùng cho nhựa epoxy này, và chất dính kết và chất bịt kín chứa chế phẩm nhựa epoxy này.

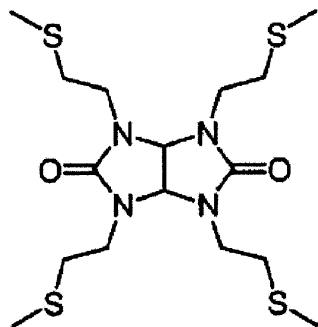
Là kết quả của các nghiên cứu chuyên sâu để giải quyết các vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã phát hiện và tổng hợp được hợp chất mercaptoethylglycoluril có liên kết disulfua (-S-S-) và thấy rằng mục đích mong muốn có thể đạt được bằng cách kết hợp hợp chất này thành monome của hợp chất mercaptoethylglycoluril, nhờ đó hoàn thành sáng chế.

Tức là, sáng chế thứ nhất là hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (I).



Sáng chế thứ hai là chất lưu hóa dùng cho nhựa epoxy chứa hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (II), và ít nhất là hợp chất mercaptoethylglycoluril của sáng chế thứ nhất dưới dạng oligome có cấu trúc có công thức hoá học (III).





(III)

Sáng chế thứ ba là chất lưu hóa dùng cho nhựa epoxy của sáng chế thứ hai, trong đó tỷ lệ hàm lượng của oligome có cấu trúc có công thức hoá học (III) so với với hàm lượng của hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (II) nằm trong khoảng từ 1 đến 20% trọng lượng.

Sáng chế thứ tư là chế phẩm nhựa epoxy chứa chất lưu hóa dùng cho nhựa epoxy của sáng chế thứ hai hoặc sáng chế thứ ba.

Sáng chế thứ năm là chế phẩm nhựa epoxy của sáng chế thứ tư, mà chứa amin như là chất tăng tốc lưu hóa.

Sáng chế thứ sáu là chế phẩm nhựa epoxy của sáng chế thứ tư, mà chứa sản phẩm phản ứng của amin và nhựa epoxy như là chất tăng tốc lưu hóa.

Sáng chế thứ bảy là chế phẩm nhựa epoxy của sáng chế thứ tư, mà chứa sản phẩm phản ứng của hợp chất isoxyanat và hợp chất có nhóm amin, như là chất tăng tốc lưu hóa.

Sáng chế thứ tám là chất dính kết, mà chứa chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế bất kỳ trong số các sáng chế từ sáng chế thứ tư đến sáng chế thứ bảy dưới dạng thành phần của chất kết dính này.

Sáng chế thứ chín là chất bột kín, mà chứa chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế bất kỳ trong số các sáng chế từ sáng chế thứ tư đến sáng chế thứ bảy dưới dạng thành phần của chất bột kín này.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Bằng cách kết hợp hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (I), là một oligome, thành hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (II), là một monome, hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (II), mà ban đầu là chất

rắn, có thể được hóa lỏng (tránh sự kết tinh) để hợp chất mercaptoethylglycoluril có thể được sử dụng làm chất lưu hóa lỏng dùng cho nhựa epoxy.

Do đó, theo sáng chế, sự đồng nhất hóa của chế phẩm nhựa epoxy được đảm bảo, và bằng cách sử dụng chế phẩm nhựa epoxy này làm thành phần, mỗi chất dính kết và chất bịt kín có khả năng chống thủy phân tốt và ưu việt về độ bền, độ bền nhiệt, khả năng chống ẩm và các đặc tính tương tự có thể thu được.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là biểu đồ phổ hồng ngoại (IR) của sản phẩm được tinh chế thu được trong ví dụ 1.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết sau đây.

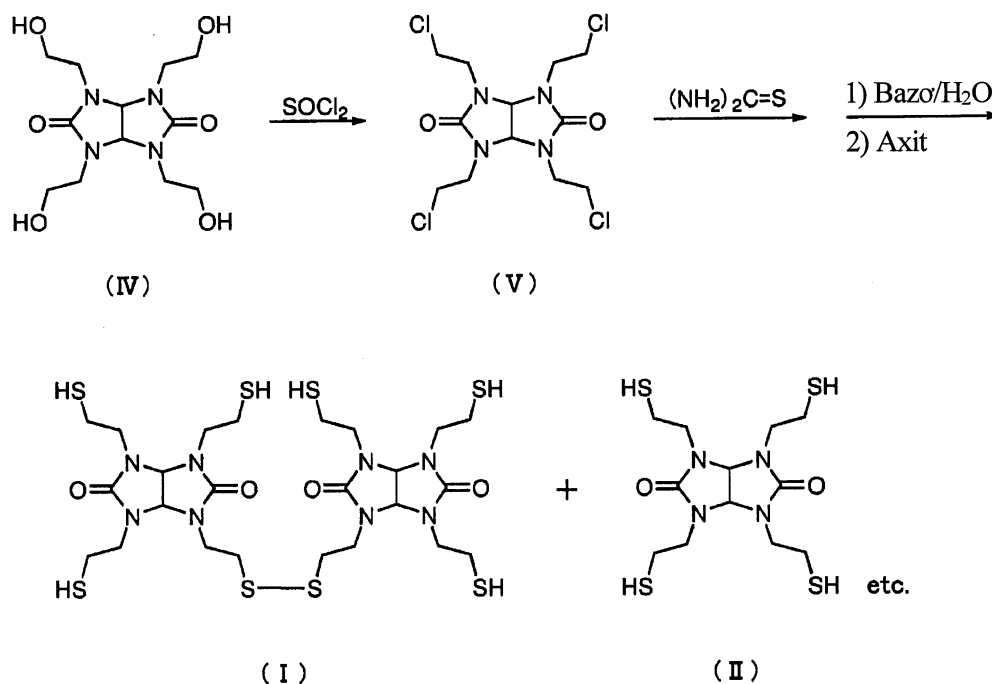
Theo sáng chế, phần trăm dựa trên trọng lượng (% trọng lượng) có nghĩa giống như phần trăm dựa trên khối lượng (% theo khối lượng). Ngoài ra, phần dựa trên trọng lượng (phần theo trọng lượng) có nghĩa giống như phần dựa trên khối lượng (phần theo khối lượng).

Hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (I) theo sáng chế là hợp chất mới có liên kết disulfua và cấu trúc có công thức hoá học (III), và thuộc nhóm multime mà được gọi giống như oligome.

Tên hóa học của chất này là 1,1'-(dithio-bis(2-mercaptoethylglycoluril)).

Chất này được tạo ra cùng với hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (II) (tên hóa học: 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl glycoluril), các oligome được lấy ví dụ bởi các công thức hóa học từ (VI) đến (IX) được mô tả dưới đây và tương tự, bằng cách cho hợp chất hydroxyethylglycoluril có công thức hoá học (IV) phản ứng với thionyl clorua, nếu muốn, trong dung môi thích hợp, nhờ đó thu được hợp chất cloethylglycoluril có công thức hoá học (V), rồi sau đó cho chất thu được phản ứng với thioure, nếu muốn, trong dung môi thích hợp, tiếp theo là được đưa vào xử lý thủy phân trong các điều kiện có bazơ và sau đó được đưa vào xử lý trung hòa bằng axit (xem sơ đồ phản ứng (A)).

Sơ đồ phản ứng (A)



Trong phản ứng của hợp chất hydroxyethylglycoluril với thionyl clorua được mô tả ở trên, thionyl clorua thường được sử dụng theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1,0 đến 10,0 đương lượng, tốt hơn là được sử dụng theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1,0 đến 3,0 đương lượng, so với nhóm hydroxy được chứa trong hợp chất hydroxyethylglycoluril.

Dung môi mà có thể được sử dụng trong phản ứng của hợp chất hydroxyethylglycoluril với thionyl clorua không bị giới hạn cụ thể miễn là nó không ức chế phản ứng. Các ví dụ về dung môi như thế bao gồm các hydrocacbon béo như hexan và heptan, các keton như axeton và 2-butanon, các este như etyl axetat và butyl axetat, các hydrocacbon thơm như benzen, toluen và xylen, các hydrocacbon được halogena hóa như metylen clorua, clorofom, cacbon tetraclorea, clotriflometan, dicloetan, clobenzen, và diclobenzen, các ete như dietyl ete, diisopropyl ete, tetrahydrofuran, dioxan, dimetoxietan, và dietylglycol dimetyl ete, các amit như formamit, N,N-dimetylformamit, N,N-dimetylaxetamit, N-metyl-2-pyrolidon, và hexametylphosphorotriamit, và các sulfoxit như dimetyl sulfoxit. Các dung môi này có thể được sử dụng kết hợp.

Nhiệt độ phản ứng của hợp chất hydroxyethylglycoluril với thionyl clorua thường được đặt nằm trong khoảng từ -10 đến 150°C , và tốt hơn là được đặt nằm trong khoảng từ 0 đến 100°C .

Thời gian phản ứng có thể được xác định thích hợp tùy thuộc vào nhiệt độ phản ứng, và thông thường, thời gian phản ứng được đặt nằm trong khoảng từ 1 đến 24 giờ, và tốt hơn là được đặt nằm trong khoảng từ 1 đến 6 giờ.

Sau khi hoàn thành phản ứng của hợp chất hydroxyethylglycoluril với thionyl clorua, thionyl clorua và dung môi dư có thể được chưng cất ra khỏi hỗn hợp phản ứng (dung dịch phản ứng) thu được, và sau đó sản phẩm phản ứng thu được là phần còn lại có thể được cho phản ứng với thioure, nếu muốn, có sử dụng dung môi thích hợp. Hoặc sau khi hoàn thành phản ứng của hợp chất hydroxyethylglycoluril với thionyl clorua, thì hỗn hợp phản ứng thu được khi nó có thể được cho phản ứng với thioure, nếu muốn, có bổ sung dung môi thích hợp.

Thioure được sử dụng theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1,0 đến 10 đương lượng và tốt hơn là được sử dụng theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,0 đương lượng, so với nhóm hydroxy được chứa trong hợp chất hydroxyethylglycoluril.

Dung môi, mà có thể được sử dụng trong trường hợp cho sản phẩm phản ứng thu được bởi phản ứng của hợp chất hydroxyethylglycoluril và thionyl clorua phản ứng với thioure, không bị giới hạn cụ thể miễn là nó không ức chế phản ứng. Nó có thể giống như dung môi mà có thể được sử dụng trong phản ứng của hợp chất hydroxyethylglycoluril và thionyl clorua.

Nhiệt độ mà tại đó sản phẩm phản ứng thu được bởi phản ứng của hợp chất hydroxyethylglycoluril và thionyl clorua được cho phản ứng với thioure thường được đặt nằm trong khoảng từ 0 đến 150°C , và tốt hơn là được đặt nằm trong khoảng từ 50°C đến 120°C .

Thời gian phản ứng có thể được xác định thích hợp tùy thuộc vào nhiệt độ phản ứng, và thời gian phản ứng thường được đặt nằm trong khoảng từ 1 đến 36 giờ, và tốt hơn là được đặt nằm trong khoảng từ 1 đến 12 giờ.

Hỗn hợp phản ứng thu được sau khi hoàn thành phản ứng với thioure được đưa vào xử lý thủy phân với hợp chất có tính bazơ và sau đó được đưa vào trung hòa bằng axit, nhờ đó thu được hỗn hợp của hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (I) (oligome) theo sáng chế, hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (II), và

các oligome được lấy ví dụ bởi các công thức hóa học từ công thức hóa học (VI) đến công thức hóa học (IX) được mô tả dưới đây.

Sau đó, bằng cách rửa với nước hoặc dung môi hữu cơ, xử lý bằng cacbon hoạt tính hoặc các phương pháp tương tự, hợp chất mercaptoethylglycoluril theo sáng chế có thể được phân tách và được tinh chế.

Các ví dụ về hợp chất có tính bazơ được sử dụng trong xử lý thủy phân được mô tả ở trên bao gồm các hydroxit như natri hydroxit và kali hydroxit, cacbonat như natri cacbonat và kali cacbonat, và các amin như amoniac, metylamin và etylamin.

Hợp chất có tính bazơ được sử dụng theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1,0 đến 10 đương lượng, và tốt hơn là theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,0 đương lượng, so với nhóm hydroxy được chứa trong hợp chất hydroxyethylglycoluril.

Dung môi được sử dụng trong việc xử lý thủy phân không bị giới hạn cụ thể miễn là nó không ức chế phản ứng. Nó có thể giống như dung môi mà có thể được sử dụng trong trường hợp cho sản phẩm phản ứng thu được bởi phản ứng của hợp chất hydroxyethylglycoluril và thionyl clorua phản ứng với thioure.

Nhiệt độ của việc xử lý thủy phân thường được đặt nằm trong khoảng từ 0 đến 150°C, và tốt hơn là được đặt nằm trong khoảng từ 50 đến 120°C.

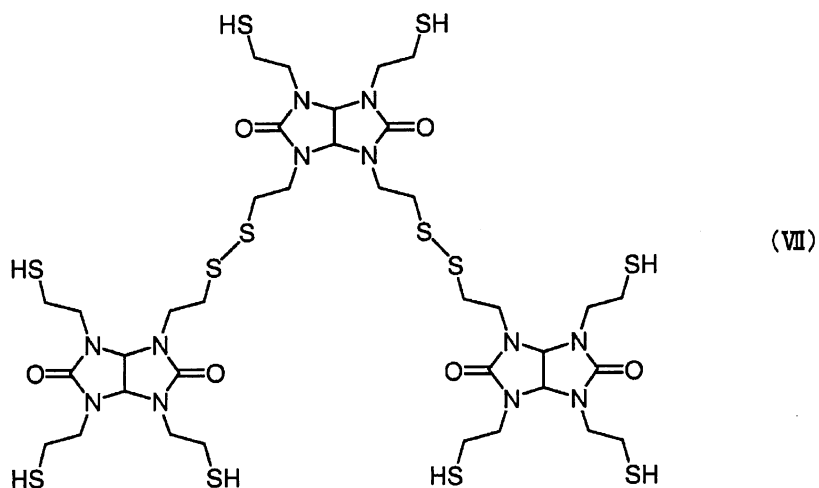
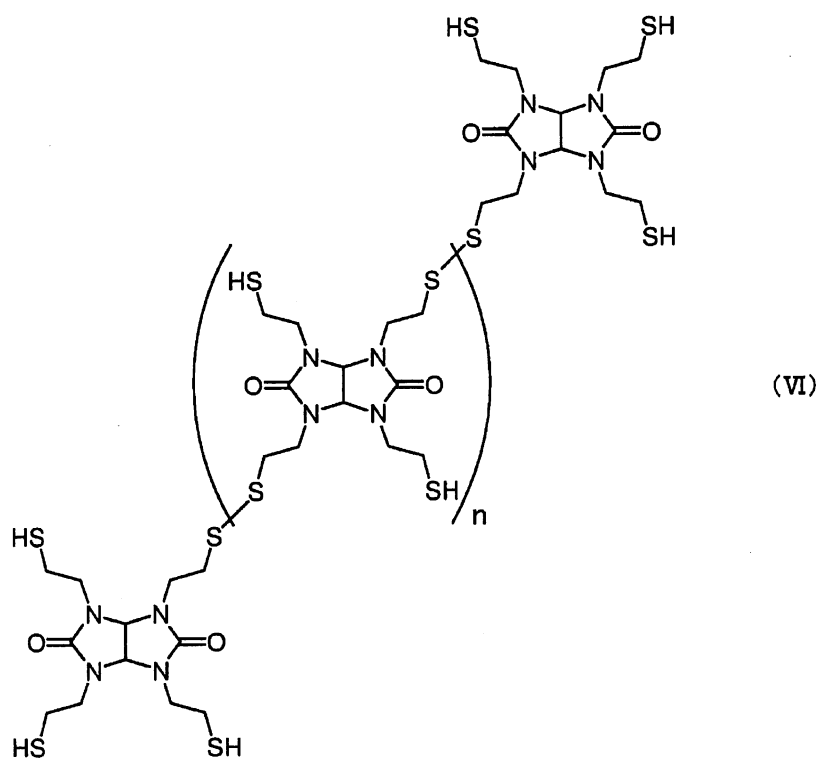
Thời gian phản ứng có thể được xác định thích hợp tùy thuộc vào nhiệt độ phản ứng được đặt, và nó thường được đặt nằm trong khoảng từ 1 đến 24 giờ, và tốt hơn là được đặt nằm trong khoảng từ 3 đến 12 giờ.

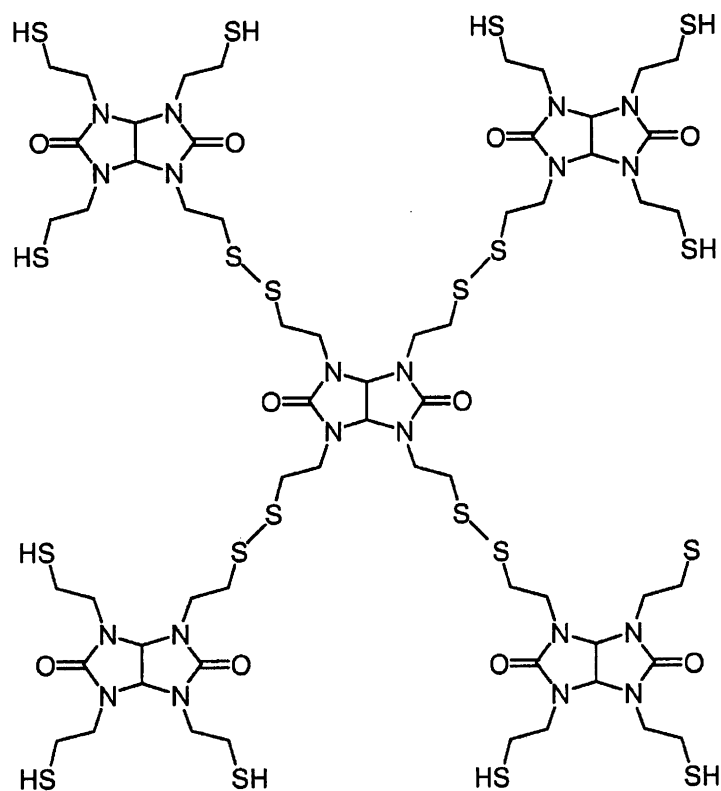
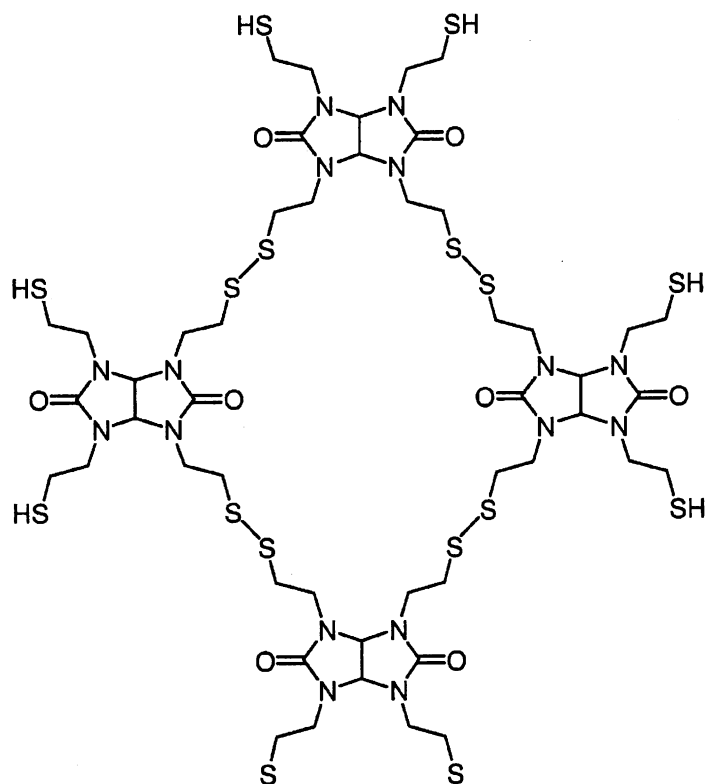
Các ví dụ về axit được sử dụng trong xử lý trung hòa sau khi xử lý thủy phân bao gồm axit clohydric, axit sulfuric, axit phosphoric, và các axit tương tự.

Việc kết hợp oligome bao gồm hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (I), tức là, oligome có hai hoặc nhiều cấu trúc có công thức hoá học (III), vào hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (II) có thể ngăn chặn hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (II), mà ban đầu là chất rắn, không kết tinh.

Hàm lượng của oligome được mô tả ở trên trong hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (II) tốt hơn là theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1 đến 20% trọng lượng so với trọng lượng của hợp chất mercaptoethylglycoluril. Hợp chất mercaptoethylglycoluril chứa oligome nằm trong tỷ lệ này được sử dụng thích hợp làm chất lưu hóa lỏng dùng cho nhựa epoxy.

Các ví dụ về oligome khác hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (I) bao gồm trime có công thức hoá học (VI) trong đó n là 1 hoặc có công thức hoá học (VII), tetrame có công thức hoá học (VI) trong đó n là 2 hoặc có công thức hoá học (VIII), và pentame có công thức hoá học (VI) trong đó n là 3 hoặc có công thức hoá học (IX).





Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế chứa nhựa epoxy như là chất nền, và hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (II) và ít nhất là hợp chất

mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (I) dưới dạng oligome có cấu trúc có công thức hoá học (III), như là các chất lưu hóa.

Ngoài ra, chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể chứa chất tăng tốc lưu hóa.

Chất tăng tốc lưu hóa bao gồm (A) các amin, (B) các sản phẩm phản ứng của amin và nhựa epoxy và (C) các sản phẩm phản ứng của hợp chất isoxyanat và hợp chất có nhóm amin, và các chất này có thể được sử dụng kết hợp.

Theo sáng chế, nhựa epoxy là hợp chất epoxy trung bình có hai hoặc nhiều nhóm epoxy trong một phân tử. Như thường được biết đến, các ví dụ về nhựa epoxy này bao gồm: các polyglycidyl ete thu được bằng cách cho phenol polyhydric như bisphenol A, bisphenol F, bisphenol AD, catechol, hoặc resorxinol, hoặc rượu polyhydric như glyxerol hoặc polyetylen glycol phản ứng với epichlorhydrin; glycidyl ete este thu được bằng cách cho axit hydroxycarboxylic như axit p-hydroxybenzoic hoặc axit β -hydroxynaphthoic phản ứng với epichlorhydrin; các polyglycidyl este thu được bằng cách cho axit polycarboxylic như axit phtalic hoặc axit terephtalic phản ứng với epichlorhydrin; các nhựa novolac phenol được epoxy hóa; các nhựa novolac cresol được epoxy hóa; các polyolefin được epoxy hóa; các nhựa epoxy vòng béo; và các nhựa epoxy được biến tính uretan. Các nhựa này có thể được sử dụng kết hợp.

Hơn nữa, để làm nhựa epoxy, có thể sử dụng hợp chất glycidylglycoluril có hai hoặc nhiều nhóm epoxy trong phân tử. Các ví dụ về hợp chất glycidylglycoluril này bao gồm:

- 1,3-diglycidylglycoluril,
- 1,4-diglycidylglycoluril,
- 1,6-diglycidylglycoluril,
- 1,3,4-triglycidylglycoluril,
- 1,3,4,6-tetraglycidylglycoluril,
- 1,3-diglycidyl-3a-methylglycoluril,
- 1,4-diglycidyl-3a-methylglycoluril,
- 1,6-diglycidyl-3a-methylglycoluril,
- 1,3,4-triglycidyl-3a-methylglycoluril,
- 1,3,4,6-tetraglycidyl-3a-methylglycoluril,
- 1,3-diglycidyl-3a,6a-dimethylglycoluril,
- 1,4-diglycidyl-3a,6a-dimethylglycoluril,

1,6-diglycidyl-3a,6a-dimethylglycoluril,
 1,3,4-triglycidyl-3a,6a-dimethylglycoluril,
 1,3,4,6-tetraglycidyl-3a,6a-dimethylglycoluril,
 1,3-diglycidyl-3a,6a-diphenylglycoluril,
 1,4-diglycidyl-3a,6a-diphenylglycoluril,
 1,6-diglycidyl-3a,6a-diphenylglycoluril,
 1,3,4-triglycidyl-3a,6a-diphenylglycoluril, và
 1,3,4,6-tetraglycidyl-3a,6a-diphenylglycoluril.

Các chất này có thể được sử dụng kết hợp.

(A) Về việc sử dụng amin làm chất tăng tốc lưu hóa

Các amin có thể là amin có một hoặc nhiều nguyên tử hydro hoạt tính có khả năng thực hiện phản ứng cộng với nhóm epoxy trong phân tử và có ít nhất một nhóm amin được chọn từ nhóm amin bậc một, nhóm amin bậc hai và nhóm amin bậc ba trong phân tử, như thường được biết đến.

Các ví dụ của các amin bao gồm các amin béo như diethylentriamin, triethylentetramin, n-propylamin, 2-hydroxyethylaminopropylamin, cyclohexylamin, và 4,4'-diaminodicyclohexylmetan, các amin thơm như 4,4'-diaminodiphenylmetan và o-metylanilin, các hợp chất dị vòng chứa nitơ như 2-ethyl-4-methylimidazol, 2-methylimidazol, 2-ethyl-4-methylimidazolin, 2,4-dimethylimidazolin, piperidin, và piperazin, và các amin tương tự. Các amin này có thể được sử dụng kết hợp.

(B) Về việc sử dụng sản phẩm phản ứng của amin và nhựa epoxy làm chất tăng tốc lưu hóa

Các sản phẩm phản ứng của amin và nhựa epoxy là chất rắn và không tan được trong nhựa epoxy ở nhiệt độ trong phòng nhưng được hòa tan bằng cách làm nóng để có chức năng làm chất tăng tốc lưu hóa. Do đó, nó cũng được gọi là chất tăng tốc lưu hóa ẩn.

Sau đây, chất tăng tốc lưu hóa chứa sản phẩm phản ứng của amin và nhựa epoxy làm thành phần được gọi là chất tăng tốc lưu hóa ẩn. Chất tăng tốc lưu hóa ẩn có thể được đưa vào xử lý bề mặt với hợp chất isoxyanat hoặc hợp chất có tính axit.

Các ví dụ về nhựa epoxy được sử dụng trong việc tạo ra chất tăng tốc lưu hóa ẩn bao gồm: các polyglycidyl ete thu được bằng cách cho phenol polyhydric như bisphenol A, bisphenol F, catechol hoặc resorxinol, hoặc rượu polyhydric như glyxerol hoặc polyetylen glycol phản ứng với epichlorhydrin; glycidyl ete este thu được bằng cách cho

axit hydroxycarboxylic như axit p-hydroxybenzoic hoặc axit β -hydroxynaphthoic phản ứng với epichlorhydrin; các polyglycidyl este thu được bằng cách cho axit polycarboxylic như axit phthalic hoặc axit terephthalic phản ứng với epichlorhydrin; các hợp chất glycidyl amin thu được bằng cách cho 4,4'-diaminodiphenyl metan, m-aminophenol hoặc hợp chất tương tự phản ứng với epichlorhydrin; các hợp chất epoxy đa chức như nhựa novolac phenol được epoxy hóa, nhựa novolac cresol được epoxy hóa hoặc polyolefin được epoxy hóa; các hợp chất epoxy đơn chức như butyl glycidyl ete, phenyl glycidyl ete hoặc glycidyl metacrylat; và các hợp chất tương tự. Các hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp.

Các amin được sử dụng trong việc tạo ra chất tăng tốc lưu hóa ắc có thể là amin có một hoặc nhiều nguyên tử hydro hoạt tính có khả năng thực hiện phản ứng cộng với nhóm epoxy trong phân tử và có ít nhất một nhóm amin được chọn từ nhóm amin bậc một, nhóm amin bậc hai và nhóm amin bậc ba trong phân tử.

Các ví dụ về các amin như thế bao gồm các amin béo như diethylentriamin, triethylentetramin, n-propylamin, 2-hydroxyethylaminopropylamin, cyclohexylamin, và 4,4'-diaminodicyclohexylmetan, các hợp chất amin thơm như 4,4'-diaminodiphenylmetan và o-metylanilin, các hợp chất dị vòng chứa nitơ như 2-etyl-4-metylimidazol, 2-metylimidazol, 2-etyl-4-metylimidazolin, 2,4-dimetylimidazolin, piperidin, và piperazin, và các amin tương tự. Các amin này có thể được sử dụng kết hợp.

Trong số các amin được mô tả ở trên, amin có nhóm amin bậc ba trong phân tử cung cấp chất tăng tốc lưu hóa ắc ưu việt về đặc tính làm tăng tốc lưu hóa.

Các ví dụ về các amin này bao gồm các amin béo như dimethylaminopropylamin, diethylaminopropylamin, di-n-propylaminopropylamin, dibutylaminopropylamin, dimethylaminoethylamin, diethylaminoethylamin, và các hợp chất N-metylpiperazin, imidazol như 2-metylimidazol, 2-etylimidazol, 2-etyl-4-metylimidazol, và 2-phenylimidazol, các rượu, các phenol, các thiol, các axit cacboxylic, các hydrazit, mỗi chất chứa nhóm amin bậc ba trong phân tử, như 2-dimethylaminoetanol, 1-metyl-2-dimethylaminoetanol, 1-phenoxy-metyl-2-dimethylaminoetanol, 2-diethylaminoetanol, 1-butoxy-metyl-2-dimethylaminoetanol, 1-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)-2-metylimidazol, 1-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)-2-etyl-4-metylimidazol, 1-(2-hydroxy-3-butoxypropyl)-2-metylimidazol, 1-(2-hydroxy-3-butoxypropyl)-2-etyl-4-metylimidazol, 1-(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)-2-phenylimidazolin, 1-(2-hydroxy-3-butoxypropyl)-2-metylimidazolin, 2-

(dimethylaminometyl)phenol, 2,4,6-tris(dimethylaminometyl)phenol, N- β -hydroxyethylmorpholin, 2-dimethylaminoethanethiol, 2-mercaptopyridin, 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercaptobenzothiazol, 4-mercaptopyridin, axit N,N-dimethylaminobenzoic, N,N-dimethylglyxin, axit nicotinic, axit isonicotinic, hydrazit của axit picolinic, N,N-dimethylglyxin, hydrazit của axit N,N-dimethylpropionic, hydrazit của axit nicotinic, và hydrazit của axit isonicotinic, và các amin tương tự. Các amin này có thể được sử dụng kết hợp.

Để cải thiện hơn nữa độ bền bảo quản của chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế, hợp chất hydrogen hoạt tính có hai hoặc nhiều nguyên tử hydro hoạt tính trong phân tử có thể được bổ sung làm thành phần thứ ba trong việc tạo ra chất tăng tốc lưu hóa ắc.

Các ví dụ về hợp chất hydrogen hoạt tính bao gồm các phenol polyhydric như bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, hydroquinon, catechol, resorxinol, pyrogallol, và các nhựa novolac phenol, các rượu polyhydric như trimethylolpropan, các axit cacboxylic đa bazơ như axit adipic và axit phtalic, 1,2-dimercaptoetan, 2-mercaptoetanol, 1-mercapto-3-phenoxy-2-propanol, axit mercaptoaxetic, axit antranilic, axit lactic, và các hợp chất tương tự. Các hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp.

Các ví dụ về hợp chất isoxyanat được sử dụng làm chất xử lý bề mặt trong việc tạo ra chất tăng tốc lưu hóa ắc bao gồm các hợp chất isoxyanat đơn chức như n-butyl isoxyanat, isopropyl isoxyanat, phenyl isoxyanat, và benzyl isoxyanat, và các hợp chất isoxyanat đa chức như hexametylen diisoxyanat, toluylen diisoxyanat, 1,5-naphtalen diisoxyanat, diphenylmetan-4,4'-diisoxyanat, isophoron diisoxyanat, xylilen diisoxyanat, p-phenylen diisoxyanat, 1,3,6-hexametylen triisoxyanat, và bixycloheptan triisoxyanat. Các hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp.

Thay vì hợp chất isoxyanat đa chức, hợp chất chứa nhóm có đầu isoxyanat thu được bởi phản ứng của hợp chất isoxyanat đa chức với hợp chất hydrogen hoạt tính, có thể được sử dụng.

Các ví dụ về hợp chất này bao gồm sản phẩm phản ứng cộng chứa nhóm có đầu isoxyanat thu được bởi phản ứng của toluylen diisoxyanat với trimethylolpropan, sản phẩm phản ứng cộng chứa nhóm có đầu isoxyanat thu được bởi phản ứng của toluylen diisoxyanat với pentaerythritol, và các hợp chất tương tự. Các hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp.

Hợp chất có tính axit được sử dụng làm chất xử lý bề mặt trong việc tạo ra chất tăng tốc lưu hóa ắn có thể ở dạng bất kỳ trong số dạng khí, chất lỏng và chất rắn, và có thể là axit hữu cơ và axit vô cơ bất kỳ.

Các ví dụ về hợp chất có tính axit bao gồm khí cacbon dioxit, khí axit sulfuro, axit sulfuric, axit clohydric, axit oxalic, axit phosphoric, axit axetic, axit formic, axit propionic, axit adipic, axit caproic, axit lactic, axit succinic, axit tartaric, axit sebaxic, axit p-toluensulfonic, axit salixylic, axit boric, axit tanic, axit alginic, axit polyacrylic, axit polymethacrylic, phenol, pyrogallol, các nhựa phenol, các nhựa resorxin, và các hợp chất tương tự. Các hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp.

Chất tăng tốc lưu hóa ắn có thể thu được bằng cách trộn amin, nhựa epoxy, và, nếu muốn, hợp chất hydrogen hoạt tính, cho phản ứng hỗn hợp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ trong phòng đến 200°C, và hoá rắn và nghiền thành bột sản phẩm thu được, hoặc cho thực hiện phản ứng đối với hỗn hợp trong dung môi như metyl etyl keton, dioxan hoặc tetrahydrofuran, loại bỏ dung môi, và nghiền thành bột thành phần chất rắn thu được.

Hàm lượng của chất lưu hóa trong chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế tốt hơn là được điều chỉnh sao cho tỷ lệ của nhóm mercapto có trong chất lưu hóa với nhóm epoxy có trong chế phẩm nhựa epoxy (tỷ lệ của số đương lượng SH /số đương lượng epoxy) nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,2.

Ngoài ra, hàm lượng của chất tăng tốc lưu hóa ắn tốt hơn là được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 phần theo trọng lượng dựa trên 100 phần theo trọng lượng của nhựa epoxy.

Sản phẩm có sẵn trên thị trường có thể được sử dụng làm chất tăng tốc lưu hóa ắn. Các ví dụ của chúng bao gồm các sản phẩm có sẵn trên thị trường như “Amicure PN-23” (tên thương mại, Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.), “Amicure PN-H” (tên thương mại, Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.), “Amicure MY-24” (tên thương mại, Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.), “Novacure HX-3742” (tên thương mại, Asahi Kasei Corp.), “Novacure HX-3721” (tên thương mại, Asahi Kasei Corp.), và các sản phẩm tương tự. Các sản phẩm này có thể được sử dụng kết hợp.

Việc kết hợp hợp chất isoxyanat vào chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể cải thiện lực dính kết của sản phẩm được lưu hóa làm suy giảm các đặc tính lưu hóa của chế phẩm nhựa epoxy.

Các ví dụ về hợp chất isoxyanat này bao gồm n-butyl isoxyanat, isopropyl isoxyanat, 2-cloetyl isoxyanat, phenyl isoxyanat, p-clophenyl isoxyanat, benzyl isoxyanat, hexametylen diisoxyanat, 2-etylphenyl isoxyanat, 2,6-dimetylphenyl isoxyanat, 2,4-toluen diisoxyanat, 2,6-toluen diisoxyanat, 1,5-naphtalen diisoxyanat, diphenylmetan-4,4'-diisoxyanat, tolidin diisoxyanat, isophoron diisoxyanat, xylylen diisoxyanat, p-phenylen diisoxyanat, 1,3,6-hexametylen triisoxyanat, bixycloheptan triisoxyanat, và các hợp chất tương tự. Các hợp chất tương tự có thể được sử dụng kết hợp.

Hợp chất isoxyanat thường được sử dụng theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20 phần theo trọng lượng dựa trên 100 phần theo trọng lượng của nhựa epoxy.

(C) Về việc sử dụng sản phẩm phản ứng của hợp chất isoxyanat và hợp chất có nhóm amin làm chất tăng tốc lưu hóa

Ở chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế, sản phẩm phản ứng của hợp chất isoxyanat và hợp chất có nhóm amin có thể được sử dụng làm chất tăng tốc lưu hóa.

Sản phẩm phản ứng có thể thu được bằng cách cho hợp chất isoxyanat phản ứng với hợp chất có nhóm amin bậc một và/hoặc bậc hai trong dung môi hữu cơ như diclometan.

Các ví dụ về hợp chất isoxyanat bao gồm n-butyl isoxyanat, isopropyl isoxyanat, 2-cloetyl isoxyanat, phenyl isoxyanat, p-bromphenyl isoxyanat, m-clophenyl isoxyanat, o-clophenyl isoxyanat, p-clophenyl isoxyanat, 2,5-diclophenyl isoxyanat, 3,4-diclophenyl isoxyanat, 2,6-dimetylphenyl isoxyanat, o-flophenyl isoxyanat, p-flophenyl isoxyanat, m-tolyl isoxyanat, p-tolyl isoxyanat, o-triflometylphenyl isoxyanat, m-triflometylphenyl isoxyanat, benzyl isoxyanat, hexametylen diisoxyanat, 2,4-toluylen diisoxyanat, 2,6-toluylen diisoxyanat, 1,5-naphtalen diisoxyanat, diphenylmetan-4,4'-diisoxyanat, 2,2-dimetyldiphenylmetan-4,4'-diisoxyanat, tolidin diisoxyanat, isophoron diisoxyanat, xylylen diisoxyanat, 1,3-bis(isocyanatometyl)xyclohexan, p-phenylen diisoxyanat, 1,3,6-hexametylen triisoxyanat, bixycloheptan triisoxyanat, tris(3-isocyanato-4-metylphenyl)isoxyanurat, tris(6-isocyanatohexyl)isoxyanurat, và các hợp chất tương tự. Các hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp.

Các ví dụ về hợp chất có nhóm amin bậc một và/hoặc bậc hai bao gồm dimetylamin, dietylamin, di-n-propylamin, di-n-butylamin, di-n-hexylamin, di-n-octylamin, di-n-etanolamin, dimetylaminopropylamin, dietylaminopropylamin, morpholin, piperidin, 2,6-dimetylpiperidin, 2,2,6,6-tetrametylpiperidin, piperazin,

pyrrolidine, benzylamin, N-metylbenzylamin, xyclohexylamin, metaxylylendiamin, 1,3-bis(aminometyl)xyclohexan, isophorondiamin, N-aminoethylpiperazin, 2-metylimidazol, 2-etyl-4-metylimidazol, 2-undecylimidazol, 2-phenylimidazol, 1,1-dimetylhydrazin, và các hợp chất. Các hợp chất này có thể được sử dụng kết hợp.

Ở chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế, chất tăng tốc lưu hóa chứa sản phẩm phản ứng của hợp chất isoxyanat và hợp chất có nhóm amin làm thành phần được sử dụng theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1 đến 10 phần theo trọng lượng dựa trên 100 phần theo trọng lượng của nhựa epoxy.

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể chứa, nếu muốn, chất độn, chất pha loãng, dung môi, chất tạo độ dẻo, chất gắn kết, chất chống oxy hóa, chất điều khiển trạng thái chảy như axit silixic, magiê silicat hoặc bari sulfat, chất tạo tính dẫn nhiệt như nhôm oxit, chất truyền tính dẫn như bạc hoặc cacbon, và chất tạo màu như chất nhuộm màu hoặc thuốc nhuộm.

Sản phẩm được lưu hóa thu được từ chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế ưu việt về khả năng chống thủy phân, độ bền nhiệt, khả năng chống ẩm, và các loại tương tự, và do đó chế phẩm nhựa epoxy có thể được sử dụng thích hợp làm thành phần cho chất dính kết hoặc chất bịt kín.

Phương pháp tạo ra chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể và nó có thể thu được bằng cách cân các thành phần tương ứng được mô tả ở trên theo các lượng định trước, trộn bằng cách khuấy các thành phần, và sau đó trộn hoặc nhào chảy ra bằng cách sử dụng máy nhào trộn kiểu lăn, máy nhào trộn, máy ép đùn, hoặc các loại tương tự.

Phương pháp lưu hóa của chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, và thiết bị lưu hóa như lò lưu hóa kín hoặc lò hầm có khả năng lưu hóa liên tục có thể được dùng. Ngoài ra, không có giới hạn cụ thể đối với nguồn nhiệt, và phương pháp tuần hoàn không khí nóng, làm nóng bằng tia hồng ngoại, làm nóng bằng tần số cao hoặc các phương pháp tương tự có thể được dùng. Nhiệt độ lưu hóa và thời gian lưu hóa có thể được đặt thích hợp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn có đề cập đến các ví dụ và các ví dụ so sánh, nhưng sáng chế không nên được hiểu là bị giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ 1

Điều chế 1,1'-(dithio-bis(2-mercaptoethyl))-bis[3,4,6-tris(2-mercaptoethyl)glycoluril]

Cho vào bình thót cổ 30mL được trang bị nhiệt kế 3,18g (10,0mmol) 1,3,4,6-tetrakis(2-hydroxyethyl)glycoluril, và 11,75g (99,4mmol) thionyl clorua được bổ sung từng giọt cùng với khuấy ở nhiệt độ trong phòng.

Sau khi hoàn thành việc bổ sung từng giọt, hỗn hợp được khuấy trong điều kiện hồi lưu trong thời gian 2 giờ, được làm nguội xuống nhiệt độ 10°C, và 10mL nước được bổ sung vào đó. Sau đó, 3,65g (48,0mmol) thioure được bổ sung vào hỗn hợp, tiếp theo là khuấy trong điều kiện hồi lưu trong thời gian 12 giờ.

Sau khi hoàn thành phản ứng, hỗn hợp phản ứng (dung dịch phản ứng) được làm nguội xuống nhiệt độ 25°C, và 4,00g (48,0mmol) dung dịch natri hydroxit chứa nước 48% được bổ sung từng giọt vào đó trong môi trường khí nitơ, tiếp theo là khuấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 9 giờ.

Sau khi hoàn thành phản ứng, hỗn hợp phản ứng được làm nguội xuống nhiệt độ 20°C, 3,50g (35,0mmol) axit clohydric đậm đặc được bổ sung vào đó, sau đó 10mL clorofom được bổ sung vào đó, tiếp theo là khuấy trong thời gian 30 phút, và được đưa vào lọc hút lần thứ nhất.

Bã lọc thu được được bổ sung 10mL clorofom, và hỗn hợp được khuấy trong thời gian 30 phút và được đưa vào lọc hút lần thứ hai. Phần lọc thu được bởi sự lọc hút lần thứ nhất và phần lọc thu được bởi sự lọc hút lần thứ hai được đặt cùng nhau, lớp chứa nước được loại bỏ. Lớp hữu cơ còn lại của phần lọc được rửa 5 lần với 5mL nước, và sau đó lớp chứa nước được loại bỏ.

Chất hữu cơ thu được sau đó được cô đặc trong điều kiện áp suất giảm ở nhiệt độ 80°C để thu được 3,25g sản phẩm dầu màu vàng (sản phẩm thô).

Sản phẩm thô được tinh chế bởi sắc ký cột (dung môi rửa giải hấp: clorofom) để thu được 0,26g sản phẩm dầu màu vàng nhạt (sản phẩm được tinh chế) (năng suất: 7%).

Dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ của sản phẩm được tinh chế là như sau:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 5,50-5,56 (m, 4H), 3,80-3,88 (m, 2H), 3,69-3,78 (m, 6H), 3,47-3,56 (m, 2H), 3,31-3,41 (m, 6H), 2,99-3,09 (m, 2H), 2,81-2,93 (m, 8H), 2,67-2,77 (m, 6H), 1,44-1,52 (m, 6H).

Dữ liệu phổ IR của sản phẩm được tinh chế thu được như được thể hiện trong biểu đồ được thể hiện trong Fig. 1.

Từ dữ liệu phổ này, sản phẩm được tinh chế thu được được xác định là hợp chất glycoluril.

Ngoài ra, là kết quả việc phân tích HPLC của sản phẩm thô, đã xác định được rằng sản phẩm thô có chứa 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril là thành phần chính và 8% trọng lượng là 1,1'-(dithio-bis(2-mercaptoethyl))-bis[3,4,6-tris(2-mercaptoethyl)glycoluril].

Ví dụ tham chiếu 1

Điều chế 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril

Sản phẩm thô thu được trong Ví dụ 1 được tinh chế bởi sắc ký cột (dung môi rửa giải: clorofom/metanol = 10:1) để thu được 2,90g 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril là các tinh thể màu trắng (điểm nóng chảy: từ 75,3 đến 77,8°C).

Ví dụ 2

Chế phẩm nhựa epoxy được điều chế bằng cách trộn 100 phần theo trọng lượng nhựa epoxy ("JER 828" được sản xuất bởi Mitsubishi Chemical Corp.) với 56 phần theo trọng lượng 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril chứa 1,1'-(dithio-bis(2-mercaptoethyl))-bis[3,4,6-tris(2-mercaptoethyl)glycoluril] của sản phẩm thô thu được trong ví dụ 1, như là chất lưu hóa.

Chế phẩm nhựa epoxy này được để yên ở nhiệt độ trong phòng để đo thời gian trôi qua từ lúc điều chế chế phẩm nhựa epoxy đến thời điểm mà sự lắng đọng tinh thể của 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril được xác nhận. Sự xác nhận lắng đọng tinh thể được thực hiện bằng mắt thường.

Kết quả đo thu được được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 1

Chế phẩm nhựa epoxy được điều chế theo cách tương tự như ví dụ 2 bằng cách trộn 100 phần theo trọng lượng của nhựa epoxy và 56 phần theo trọng lượng của 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril thu được trong ví dụ tham chiếu 1, như là chất lưu hóa.

Sau đó, thời gian đến khi sự lắng đọng tinh thể được xác nhận trong chế phẩm nhựa epoxy thu được được đo theo cách giống như trong ví dụ 2.

Kết quả đo thu được được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1

	Ví dụ	Ví dụ so sánh
	2	1
Chất lưu hóa	1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril chứa 1,1'-(dithio-bis(2-mercaptoethyl)-bis[3,4,6-tris(2-mercaptoethyl)glycoluril]	1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril
Thời gian từ lúc điều chế chế phẩm đến lúc xác nhận sự lắng đọng tinh thể (giờ)	168 hoặc lớn hơn	6

Đã nhận thấy rằng chế phẩm nhựa epoxy chứa 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril chứa 1,1'-(dithio-bis(2-mercaptoethyl)-bis[3,4,6-tris(2-mercaptoethyl)glycoluril] như là chất lưu hóa, được tìm thấy trong việc lắng đọng tinh thể 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril, so với chế phẩm nhựa epoxy chứa 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril, làm chất lưu hóa, khi để yên ở nhiệt độ trong phòng.

Ví dụ 3

Chế phẩm nhựa epoxy được điều chế bằng cách trộn 100 phần theo trọng lượng của nhựa epoxy ("JER 828" được sản xuất bởi Mitsubishi Chemical Corp.) với 56 phần theo trọng lượng của 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril chứa 1,1'-(dithio-bis(2-mercaptoethyl)-bis[3,4,6-tris(2-mercaptoethyl)glycoluril] của sản phẩm thô thu được trong Ví dụ 1, làm chất lưu hóa, và 3 phần theo trọng lượng của chất rắn chất tăng tốc lưu hóa sản phẩm cộng amin kiểu phân tán rắn ("Amicure PN-23" được sản xuất bởi Ajinomoto Fine-Techno Co., Ltd.), làm chất tăng tốc lưu hóa.

Chế phẩm nhựa epoxy này được làm nóng ở tốc độ tăng nhiệt độ 10°C/phút từ 30°C đến 270°C để lưu hóa, rồi sau đó sản phẩm được lưu hóa thu được được làm nguội ở tốc độ giảm nhiệt độ -50°C/phút từ 270°C xuống 10°C, và sau đó nó được làm nóng ở tốc

độ tăng nhiệt độ 10°C/phút từ 10°C đến 100°C, nhờ đó nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) của sản phẩm được lưu hóa được đo.

Phép đo nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh được thực hiện bằng cách sử dụng nhiệt lượng kế quét vi sai (“EXSTAR 6000” được sản xuất bởi SII Nano Technology Inc.).

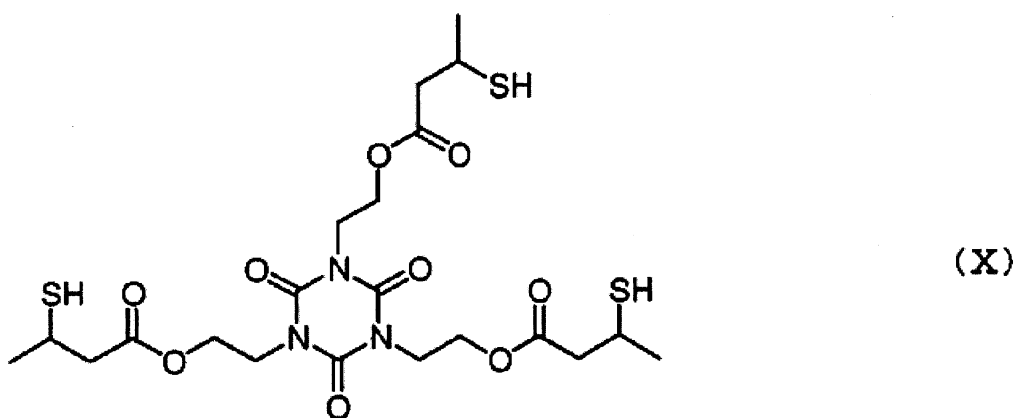
Kết quả đo thu được được thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 2

Chế phẩm nhựa epoxy được điều chế theo cách giống như trong Ví dụ 3 ngoại trừ sử dụng 107 phần theo trọng lượng của 1,3,5-tris(3-mercaptopropionyloxyethyl)-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (“Karenz MT NR1” được sản xuất bởi Showa Denko K. K., sau đây được gọi là hợp chất thiol (1)) thay vì 56 phần theo trọng lượng của 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptopropionyl)glycoluril chứa 1,1'-(dithio-bis(2-ethyl-2-mercaptoethyl))-bis[3,4,6-tris(2-mercaptopropionyl)glycoluril], làm chất lưu hóa, và nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của sản phẩm được lưu hóa của chế phẩm nhựa epoxy này được đo.

Kết quả đo thu được được thể hiện trong bảng 2.

Cấu trúc hóa học của hợp chất thiol (1) được thể hiện bởi công thức hóa học (X).



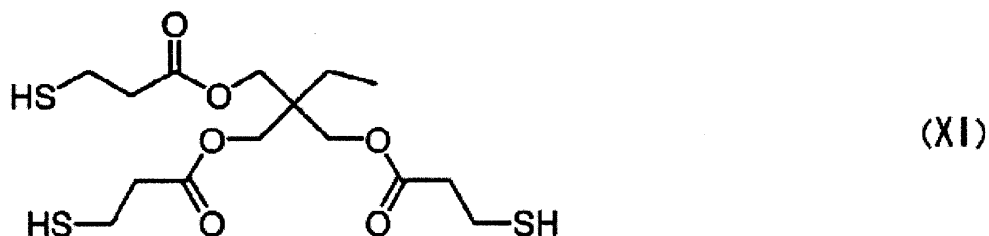
Ví dụ so sánh 3

Chế phẩm nhựa epoxy được điều chế theo cách giống như trong ví dụ 3 ngoại trừ sử dụng 75 phần theo trọng lượng của trimethylolpropan tris(3-mercaptopropionat) (“TMMP” được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd., sau đây được gọi là hợp chất thiol (2)) thay vì 56 phần theo trọng lượng của 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptopropionyl)glycoluril chứa 1,1'-(dithio-bis(2-ethyl-2-mercaptoethyl))-bis[3,4,6-tris(2-

mercaptoethyl)glycoluril], làm chất lưu hóa, và nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của sản phẩm được lưu hóa của chế phẩm nhựa epoxy này được đo.

Kết quả đo thu được được thể hiện trong bảng 2.

Cấu trúc hóa học của hợp chất thiol (2) được thể hiện bởi công thức hóa học (XI).



Bảng 2

	Ví dụ	Ví dụ so sánh	
	3	2	3
Chất lưu hóa	1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril chứa 1,1'-(dithio-bis(2-mercaptoethyl))-bis[3,4,6-tris(2-mercaptoethyl)glycoluril]	Hợp chất thiol (1)	Hợp chất thiol (2)
Tg của sản phẩm được lưu hóa (°C)	97	36	32

Đã nhận thấy rằng sản phẩm được lưu hóa của chế phẩm nhựa epoxy chứa, làm chất lưu hóa, 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril chứa 1,1'-(dithio-bis(2-mercaptoethyl))-bis[3,4,6-tris(2-mercaptoethyl)glycoluril] có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh cao và ưu việt về độ bền nhiệt, so với sản phẩm được lưu hóa của chế phẩm nhựa epoxy chứa, làm chất lưu hóa, hợp chất thiol (1) hoặc hợp chất thiol (2).

Ví dụ 4

Chế phẩm nhựa epoxy được điều chế trong ví dụ 3 được phủ lên tấm nhôm được xử lý phun (A5052P, 100 × 25 × 1,6mm, được sản xuất bởi TP Giken Co., Ltd.) và được lưu hóa trong các điều kiện nhiệt độ 80°C/60 phút để tạo ra mẫu thử nghiệm.

Đối với mẫu thử nghiệm, độ bền gắn kết kéo trượt ngay sau khi tạo ra, và độ bền gắn kết kéo trượt sau khi làm nóng và làm ẩm ở nhiệt độ không đổi và buồng kiểm tra độ ẩm trong các điều kiện nhiệt độ 85°C/85% RH/1.000 giờ được đo theo JIS K 6850.

Các kết quả thử nghiệm thu được được thể hiện trong bảng 3.

Các ví dụ so sánh 4 và 5

Với mỗi chế phẩm nhựa epoxy được điều chế theo các ví dụ so sánh 2 và 3, mẫu thử nghiệm được tạo ra theo cách giống như trong ví dụ 4, và các độ bền gắn kết kéo trượt được đo.

Các kết quả thử nghiệm thu được được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3

		Ví dụ	Ví dụ so sánh	
		4	4	5
Độ bền gắn kết kéo trượt (N/mm ²)	Ngay sau khi tạo ra	11,3	13,1	15,1
	Sau khi làm nóng và làm ẩm (85°C/85% RH/1.000 giờ)	11	3,5	0,3

Đã nhận thấy rằng sản phẩm được lưu hóa của chế phẩm nhựa epoxy containing, làm chất lưu hóa, 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril chứa 1,1'-(dithio-bis(2-mercaptoethyl))-bis[3,4,6-tris(2-mercaptoethyl)glycoluril] thể hiện độ bền gắn kết kéo trượt sau khi làm nóng và làm ẩm không bị thay đổi từ độ bền gắn kết kéo trượt ngay sau khi tạo ra (trước khi làm nóng và làm ẩm) và do đó, ưu việt về khả năng chống ẩm, so với các sản phẩm được lưu hóa của chế phẩm nhựa epoxy chứa, làm chất lưu hóa, hợp chất thiol (1) hoặc hợp chất thiol (2).

Mặc dù sáng chế đã được mô tả chi tiết và có đề cập đến các phương án cụ thể của chúng, sáng chế là hiển nhiên đối với các người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực mà các thay đổi và cải biến khác nhau có thể được thực hiện mà không xa rời khỏi phạm vi của sáng chế.

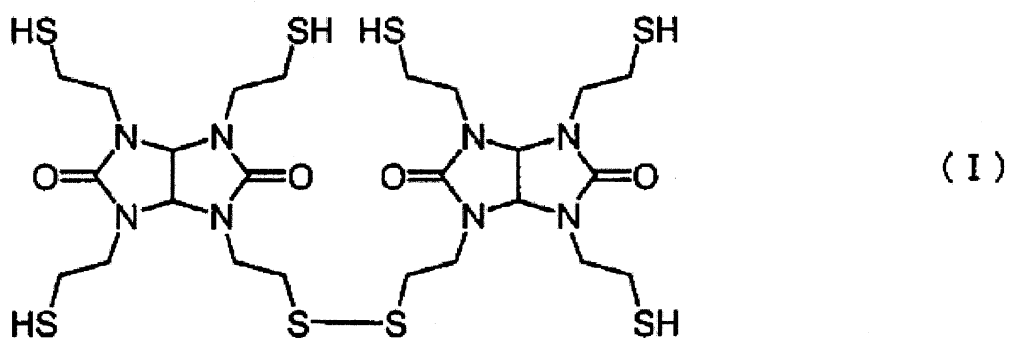
Đơn này dựa trên đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản được nộp ngày 12, tháng Ba, năm 2015 (Đơn patent Nhật Bản số. 2015-048959), và toàn bộ nội dung của nó được kết hợp vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

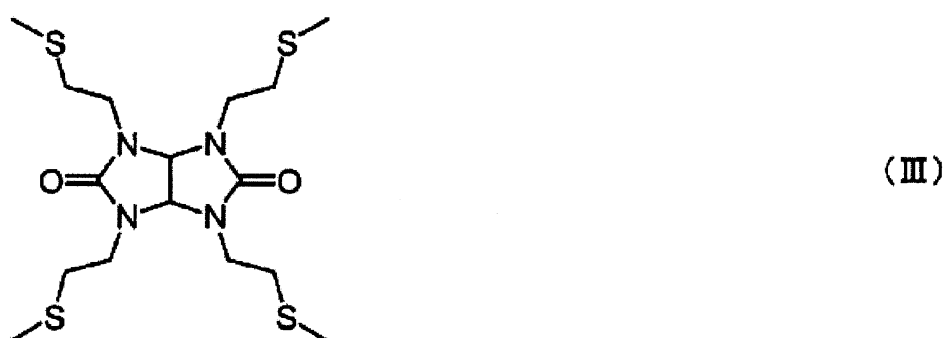
Chế phẩm nhựa epoxy chứa hợp chất mercaptoethylglycoluril kiểu oligome và hợp chất mercaptoethylglycoluril kiểu monome làm các chất lưu hóa được kìm hãm trong việc làm lắng đọng của hợp chất mercaptoethylglycoluril kiểu monome và ưu việt về tính ổn định để giữ trạng thái lỏng đồng đều so với chế phẩm nhựa epoxy chỉ chứa hợp chất mercaptoethylglycoluril kiểu monome, do đó nó có thể được sử dụng một cách thích hợp cho các ứng dụng như kết dính, bịt kín, bọc, đúc, đổ khuôn, sơn, và phủ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (I):



2. Chất lưu hóa dùng cho nhựa epoxy chứa hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (II), và ít nhất là hợp chất mercaptoethylglycoluril theo điểm 1 như là oligome có công thức hoá học (III):



3. Chất lưu hóa dùng cho nhựa epoxy theo điểm 2, trong đó tỷ lệ hàm lượng của oligome có công thức hoá học (III) so với hàm lượng của hợp chất mercaptoethylglycoluril có công thức hoá học (II) nằm trong khoảng từ 1 đến 20% trọng lượng.

4. Chế phẩm nhựa epoxy chứa chất lưu hóa dùng cho nhựa epoxy theo điểm 2 hoặc điểm 3.
5. Chế phẩm nhựa epoxy theo điểm 4, trong đó chế phẩm này chứa chất tăng tốc lưu hóa là amin.
6. Chế phẩm nhựa epoxy theo điểm 4, trong đó chế phẩm này chứa chất tăng tốc lưu hóa là sản phẩm phản ứng của amin và nhựa epoxy.
7. Chế phẩm nhựa epoxy theo điểm 4, trong đó chế phẩm này chứa chất tăng tốc lưu hóa là sản phẩm phản ứng của hợp chất isoxyanat và hợp chất có nhóm amin.
8. Chất dính kết chứa thành phần là chế phẩm nhựa epoxy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 7.
9. Chất bịt kín chứa thành phần là chế phẩm nhựa epoxy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 7.

