

Methylcyclohexyl Diamine - a hardener for epoxy systems with superior carbamate stability

Metilcicloesil Diammina - Indurente per sistemi epossidici con superiore stabilità del carbammato

Irene Gorman, Michael Henningsen, Frank Hettche, Matthaeus Kopczynski, Alexander Panchenko - BASF SE; Marc Hofmann - BASF Coatings GmbH; Chin Li, Raj Sundar, BASF Corp.



INTRODUCTION

The aim of industrial maintenance coatings is to protect surfaces such as concrete from degradation in aggressive environments.

Due to their good adhesion, high mechanical and thermal properties, and good chemical resistance, epoxy-based systems are well suited for this task. Methylcyclohexyl diamine (MCDA), like isophorone diamine (IPDA), is an exemplar cycloaliphatic diamine epoxy hardener for flooring applications.

Adducted cycloaliphatic diamine epoxy hardeners are used extensively in flooring because they offer a balance between ease of handling and final properties. Furthermore, adducts are less prone to blushing, are less corrosive and less volatile.

To ease handling and to lower viscosity, adducts are often formulated with solvents such as benzyl alcohol (BnOH), which can also accelerate the epoxy-amine reaction



INTRODUZIONE

La funzione dei rivestimenti di manutenzione industriale è proteggere superfici quali il calcestruzzo dalla degradazione in ambienti aggressivi. Proprio per le loro proprietà soddisfacenti di adesione, alta resistenza termo-meccanica e chimica, i sistemi a base di epossidiche assolvono pienamente questa funzione. La metilcicloesil diammina (MCDA) è un indurente a base di diammina cicloalifatica, la quale, come l'isoforone diammina (IPDA), si addice ad applicazioni di pavimentazioni. Gli indurenti a base di diammine cicloalifatiche sono ampiamente utilizzati nelle applicazioni di rivestimenti in quanto offrono un buon bilanciamento fra la facilità di trattamento e proprietà finali. Inoltre, gli addotti tendono meno all'imbianchimento, sono meno corrosivi e meno volatili. Per facilitarne l'utilizzo e per far diminuire la viscosità, gli addotti sono spesso formulati con solventi o plastificanti quali l'alcool benzilico (BnOH) che può inoltre

Fig. 1 Idealized MCDA-based adduct

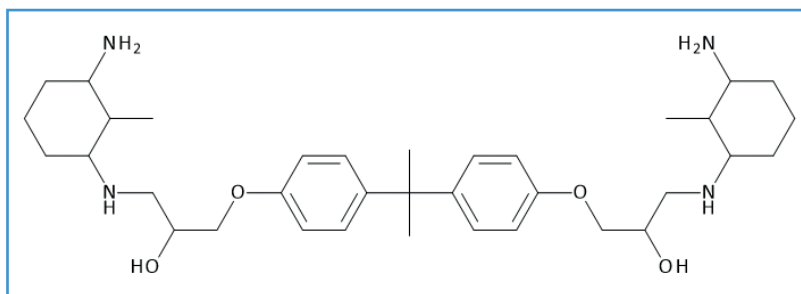


Fig. 1 Rappresentazione grafica dell'addotto a base di MCDA



at ambient or sub-ambient temperatures.

EXPERIMENTAL

Adduct synthesis

Amine functional adducts (Figure 1) were synthesized with excess amine. The molar ratio of DGEBA to diamine was either 1:16, 1:8, or 1:2.5.

For adducts with a molar ratio of 1:2.5, BnOH was added to keep viscosity within a workable range. For these adducts, BnOH and diamine were employed in equivalent amounts (wt %).

Preparation of reactive DEGBA-adduct mixtures

To harden diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with the prepared adducts or adduct-BnOH mixtures, reactive mixtures were formulated using a 1:1 stoichiometric ratio of epoxy groups to active NH functionality.

The epoxy adduct or epoxy adduct-BnOH mixtures were stirred via a propeller mixer at 2,000 rpm for 1 min. Immediately following preparation, differential scanning



accelerare la reazione epossidica a temperature ambiente o inferiori a questa stessa.


PARTE SPERIMENTALE

Sintesi dell'addotto

Gli addotti ammina-funzionali (fig. 1) sono stati sintetizzati con quantità elevate di ammina. Il rapporto molare fra DGEBA e diammina era o 1:16, 1:8 oppure 1:2.5. Per quanto riguarda gli addotti con rapporto molare di 1:2.5, è stato aggiunto BnOH per mantenere la viscosità entro un range operativo adeguato. Per questi addotti, BnOH e la diammina sono stati utilizzati in quantità equivalenti (peso%).

Preparazione delle miscele reattive DEGBA-addotto

Per indurire il diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) con gli addotti preparati o le miscele addotto-BnOH, le miscele reattive sono state formulate con un rapporto stechiometrico 1:1 dei gruppi epossidici con funzionalità NH. L'addotto epossidico o le miscele addotto

 calorimetry (DSC) and rheological experiments were conducted, and samples for Shore D and spectral gloss measurements were prepared.

Methods

DSC (204 F1 Phoenix, Netzsch) was used to determine the reaction and thermal profile [onset temperature (T_0), peak temperature (T_p), glass transition temperature (T_g)] according to ASTM D3418 using a heating rate of 20 °C/min starting with ambient temperature (23 °C).

The rheological profiles (pot-life and gel time) at 23 °C and 75 °C were determined using a conventional shear stress controlled plate-plate rheometer (MCR 301, Anton Paar).

Shore D measurements were conducted by pouring 3 g of a reactive mixture into an aluminum pan with an inner diameter of 30 mm. The systems were cured under two different atmospheric conditions, either 10 °C (65% relative humidity) or 23 °C (ambient atmosphere).


Ease of carbamate formation was visually monitored by placing 3 g of adduct, or adduct BnOH mixtures, in 35 mm diameter wells of a 2 x 3 well plate.

Gloss tests were conducted by applying the reactive epoxy adduct-BnOH mixtures to a matt black surface with a 500 µm doctor blade.

Tab. 1 Summary of adducts and adduct-BnOH mixtures

Adduct Addotto	Mixing Ratio (DGEBA:Diamine) Rapporto miscela (DEGBA-Diammina)	DEGBA (g)	Diamine (g) Diammina (g)	BnOH (g)
MCDA-A6	1 6	0	6	-
IPDA-A6	1 6	0	40	-
MXDA-A6	1 6	0	9	-
MCDA-A8	1 8	0	28	-
IPDA-A8	1 8	0	6	-
MXDA-A8	1 8	0	20	-
MCDA-A2.5-BnOH	1 2.5	20	3	3
IPDA-A2.5 BnOH	1 2.5	20	24	24
MXDA-A2.5-BnOH	1 2.5	8	3	3

Tab. 1 Riepilogo addotti e miscele addotti-BnOH

 epossidico-BnOH sono stati sottoposti ad agitazione impiegando il miscelatore ad elica funzionante a 2000 rpm per 1 min. Immediatamente dopo la preparazione, sono stati condotti gli esperimenti reologici e la calorimetria differenziale a scansione (DSC) predisponendo le misure di Shore D e dell'intensità spettrale.

Metodi

DSC (204 F1 Phoenix, Netzsch) è stato utilizzato per determinare la reazione e il profilo termico (temperatura iniziale (T_0), di picco (T_p), di transizione vetrosa (T_g)) in base ad ASTM D3418 con una temperatura pari a 20°C/min partendo dalla temperatura ambiente (23°C).


I profili reologici (pot-life e gel time) a 23°C e 75°C sono stati determinati mediante reometro piatto-piatto convenzionale a sollecitazione da taglio (MCR 301, Anton Paar).

Le misure Shore D sono state eseguite versando 3 gr di miscela reattiva in un recipiente di alluminio con diametro interno di 30 mm. I sistemi sono stati reticolati in base a due differenti condizioni atmosferiche, o a 10°C (65% di umidità relativa) oppure a 23°C (temperatura ambiente).

La facile formazione di carbammato è stata monitorata visivamente ponendo 3 gr di addotto oppure di miscele ad-

dotto-BnOH, nei pozzi dal diametro di 35 mm di un piatto a pozzi 2 x 3.

I test della brillantezza sono stati condotti applicando le miscele addotto-BnOH epossidiche reattive su una superficie nera opaca con una spatola da 500 µm. La reticolazione dei rivestimenti a 8°C per 69 ore ha fornito film induriti. La brillantezza speculare è stata misurata con un misuratore della brillantezza micro-TRI (20°, 60° e 85°) della casa di produzione Byk Gardner e con geometria di 20° in base ad ASTM D523.

 Curing the coatings at 8 °C for 69 hours yielded hardened films. Specular gloss was measured with a micro-TRI (20°, 60°, 85°) gloss meter from Byk Gardner with a 20° geometry according to ASTM D523.

RESULTS AND DISCUSSION

Adduct Production

A total of nine adducts were synthesized by slowly adding DGEBA to excess amine (Tab. 1). The adducts were not isolated or purified following synthesis; all systems synthesized are mixtures of DEGBA-diamine adducts and residual diamine.

Tab. 2 Thermal properties of DGEBA hardened with adducts and adduct-BnOH mixtures

	Onset (°C) Iniziale (°C)	Peak (°C) di picco (°C)	T _g (°C)
MCDA	7	8	8
IPDA	3	6	9
MXDA	3	0	24
MCDA-A6	4	6	0
IPDA-A6	2	0	4
MXDA-A6	2	9	26
MCDA-A8	7	0	7
IPDA-A8	6	0	6
MXDA-A8	6	8	27
MCDA-A2.5 BnOH	3	9	8
IPDA-A2.5 BnOH	49	8	9
MXDA-A2.5 BnOH	3	8	8

Tab. 2 Proprietà termiche di DGEBA indurito con gli addotti e le miscele addotto-BnOH

Thermal properties


As expected, the adducts employing BnOH saw a reduction in T_g by 40 - 70 °C. The DSC results are summarized in Table 2.

Rheological properties

The viscosity evolution of DGEBA formulations with the

RISULTATI E DISCUSSIONE

Produzione dell'addotto

 Sono stati sintetizzati nove addotti aggiungendo lentamente DGEBA all'ammina in eccesso (Tab. 1). Gli addotti non sono stati isolati o raffinati a seguito della sintesi; tutti i sistemi sintetizzati sono miscele di addotti DEGBA-diammina e di diammina residua.

Proprietà termiche

Come previsto, gli addotti a base di BnOH hanno subito una riduzione della T_g di 40-70°C. I risultati DSC sono riportati in Tabella 2.

Proprietà reologiche

Si sono osservate differenze nell'evoluzione della viscosità delle formulazioni DGEBA con vari addotti; ad esempio, sebbene le formulazioni a 23°C a base di MCDA-A16 presentassero una viscosità iniziale superiore rispetto a quelle a base di MXDA-A16, la viscosità formulata di MCDA-A16 è aumentata più lentamente, determinando una pot-life di durata superiore. Quest'ultima è influenzata dalla combinazione di due fattori, la viscosità iniziale e il grado della reazione e, sebbene MXDA-A16 presenti una viscosità iniziale inferiore, essa reagisce più velocemente di MCDA-A16 (Tab. 3, Fig. 2)

Sviluppo della durezza Shore D

La progressione della durezza Shore D nel corso del tempo è stata determinata per gli addotti sintetizzati in combinazione con DGEBA, in due differenti condizioni atmosferiche, o a 10°C (65% di umidità relativa) oppure a 23°C (temperatura ambiente). Lo sviluppo della durezza D dipende da due fattori: progressione del grado di densità del reticolo e rigidità della catena polimerica (Tab. 4, Fig. 3).

Stabilità del carbammato

Le ammine primarie reagiscono prontamente con il biossido di carbonio dell'atmosfera e con il vapore acqueo formando i sali di carbammato. Questi sali tendono ad accumularsi sulla superficie della massa reagente determinando l'imbianchimento. Quest'ultimo può provocare effetti molto negativi sulla brillantezza, sul colore e sull'adesione interstrato. Negli addotti a base di MDCA non formulati si è osservata una riduzione significativa del contenuto di carbammato dopo 48 ore a 23°C



various adducts was found to differ.

For example, although formulations at 23°C employing MCDA-A16 had a higher initial viscosity than those with MXDA-A16, the formulated viscosity of the



e con umidità relativa al 50%, a indicazione della superiore stabilità alla formazione di carbammato relativa agli addotti a base di MXDA e IPDA (Fig. 4). Le formulazioni reattive a base di addotti 2.5-BnOH sono

Tab. 3 Rheological properties of DGEBA hardened with adducts and adduct-BnOH mix ures

	Initial Viscosity (mPas) Viscosità niziale (mPas)	Pot Life (min)	Gel Time (min) Tempo di gelificazione (min)	Initial Viscosity (mPas) Viscosità niziale (mPas)	Pot Life (min)	Gel Time (min) Tempo di gelificazione (min)
	23°C			5 °C		
MCDA-A6	30	8	3	8	7	41
IPDA-A6	30	43	421	49	3	3
MXDA-A16	23 0	3	3	46	0	21
MCDA-A8	0	27	6	6	5	41
IPDA-A8	> 0	NA	30	26	11	3
MXDA-A8	40 0	4	23	20	9	9
MCDA-A2.5 BnOH	> 0	NA	6	28	0	20
IPDA-A2.5- BnOH	> 0	NA	48	8	9	8
MXDA-A2.5 BnOH	> 0	NA	227	30	5	6

Tab. 3 Proprietà reologiche di DGEBA indurito con gli addotti e le miscele addotto-BnOH

MCDA-A16 progressed more slowly, yielding a longer pot-life. Pot life is influenced by a combination of two factors, the starting viscosity and the rate of reaction, and even though MXDA-A16 has a lower starting viscosity, it reacts more quickly than MCDA A16 (Tab. 3, Fig. 2).

Shore D development

The progression of Shore D hardness over time was determined for the synthesized adducts in combination with DGEBA, under two different atmospheric conditions, either 10 °C (65% relative humidity) or 23°C (ambient

state applicate su una superficie nera opaca e le letture della brillantezza sono state determinate a 20° a seguito del processo di reticolazione. Si è osservata una stabilità simile del carbammato e l'MCDA-A2.5 BnOH presentava il medesimo livello minimo di formazione del carbammato sulla superficie del rivestimento. A seguito di un'analisi comparata, IPDA e MXDA-2.5-BnOH hanno dato letture della brillantezza pari a 85 e 78 rispettivamente.

CONCLUSIONI

Gli addotti epossidici a base di MCDA (Baxxodur®



atmosphere).

Shore D development is also dependent on two factors: rate of network density build-up and polymeric backbone stiffness (Tab. 4, Fig. 3).

Carbamate Stability

Primary amines react readily with atmospheric carbon dioxide and water vapor to form carbamate salts.

These salts tend to accumulate on the surface of the reacting mass, which leads to blushing. Blushing can have detrimental effects on gloss, color, and intercoat adhesion.

Significantly reduced carbamate content was observed in the unformulated MDCA-based adducts after 48 hours at 23 °C and 50% RH, indicating greater stability against carbamate formation relative to the MXDA- and IPDA-based adducts (Fig. 4).

Reactive formulations employing the 2.5 BnOH adducts were also coated onto a matt black surface, and gloss readings were determined at 20° following cure.

A similar carbamate stability trend was observed, MCDA A2.5 BnOH had the highest gloss reading of 89, indicating the lowest level of carbamate formation on the coating surface.

Comparatively IPDA and MXDA-A2.5-BnOH had gloss readings of 85 and 78, respectively.



EC 210) sono stati immediatamente sintetizzati. Gli addotti a base di MCDA hanno data prova di

Fig. 2 Viscosity development of DGEBA hardened with the various adducts and adduct-BnOH mixtures, at 23°C. Viscosity data for DGEBA hardened with IPDA-A8 is not reported because the starting viscosity of this formulation exceeded 10,000 mPas

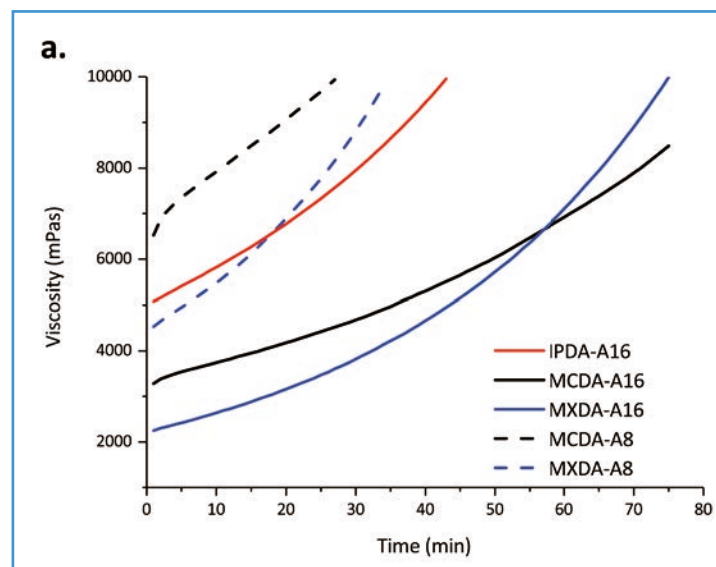


Fig. 2 Sviluppo della viscosità di DGEBA indurito con vari addotti e miscele addotto BnOH a 23°C. I dati della viscosità per DGEBA indurito con IPDA-A8 non sono riportati perché la viscosità iniziale di questa formulazione superava i 10.000 mPas

Tab. 4 Shore D and tack development of DGEBA hardened with adducts and adduct-BnOH mixtures

Adduct Addotto	10°C, 50% RH		23°C	
	Shore D > 8 (hours) Shore D > 8 (ore)	Tack-free Time (hours) Tempo fuori polvere (ore)	Shore D > 8 (hours) Shore D > 8 (ore)	Tack-free Time (hours) Tempo fuori polvere (ore)
MCDA-A6	8	> 48	2	2
IPDA-A6	3	3	0	7
MXDA-A6	20	2	6	6
MCDA-A2.5-BnOH	8	11	6	4
IPDA-A2.5 BnOH	7	7	7	4
MXDA-A2.5-BnOH	28	6	6	2

Tab. 4 Sviluppo della durezza Shore D e dell'adesività di DGEBA indurito con addotti e miscele di addotto-BnOH

Fig. 3 Shore D development over time of DGEBA hardened with MCDA-A16, IPDA-A16 and MXDA-A16 at 23 °C (ambient atmosphere)

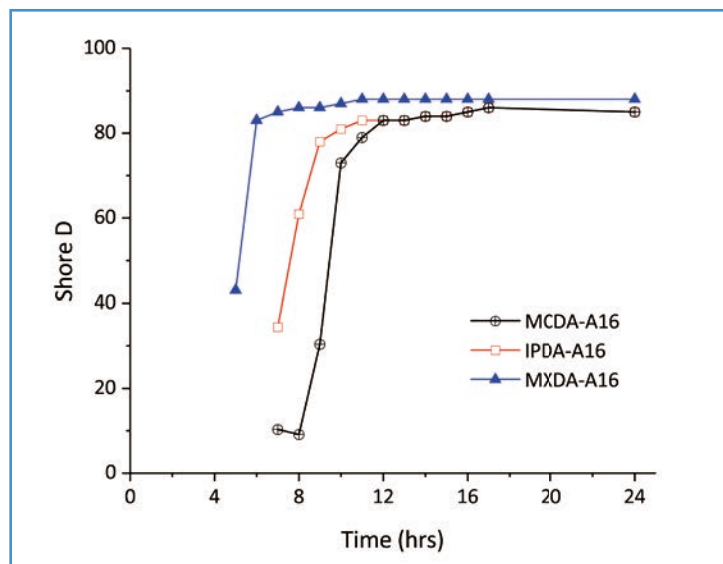


Fig. 3 Sviluppo della durezza Shore D nel tempo di DGEBA indurito con gli addotti MCDA-A16, IPDA-A16 e MXDA-A16 a 23 °C (temperatura ambiente)



CONCLUSIONS

Epoxy-amine adducts based on MCDA (Baxxodur® EC 210) were readily synthesized. MCDA-based adducts were found to react significantly slower than MXDA-based adducts, but the reactivity of MCDA-based adducts were comparable to IPDA-based adducts.

Proper selection of co-hardener(s), accelerators, plasticizers, and solvents can be used to further fine tune the reaction kinetics to match desired applications. Additionally, although MCDA-based adducts had higher initial formulation viscosities than the MXDA-based adducts, the viscosity of MCDA-based adducts progressed more slowly, leading to a longer pot-life. A long pot-life, where prolonged low viscosity allows for easy handling, is crucial to the production of defect free, high-quality coatings.

Lower formulated viscosity also allows for greater formulation freedom. Most importantly, MCDA-based adducts were found to have greater stability against carbamate formation relative to the MXDA- and IPDA-based adducts.

Overall, MCDA is an attractive building block for epoxy-diamine systems and is particularly well suited to industrial coatings applications.



reagire molto più lentamente degli addotti a base di MXDA, ma la reattività dei primi si è rivelata comparabile a quella degli addotti IPDA.

È possibile utilizzare la selezione corretta dei co-indurenti, degli acceleranti, plastificanti e dei solventi al fine di adattare ad hoc la cinetica di reazione e soddisfare i requisiti delle applicazioni desiderate.

Inoltre, sebbene gli addotti a base di MCDA presentino viscosità iniziale superiore rispetto agli addotti MXDA, la viscosità degli addotti a base di MCDA aumentava più lentamente, generando una pot-life di durata superiore. In quest'ultimo caso, in cui la ridotta viscosità prolungata consente un trattamento più semplice, è essenziale ai fini della realizzazione di rivestimenti esenti da difetti e di alta qualità.

Un grado di viscosità inferiore offre anche una maggiore libertà di formulazione. Ancora più importante è il fatto che gli addotti a base di MCDA hanno mostrato una superiore stabilità alla formazione del carbammato relativamente agli addotti a base di MXDA e IPDA. In generale, MCDA è un blocco da costruzione interessante per sistemi epossidici-diamminici e si addice in particolare a rivestimenti d'uso industriale.

Fig. 4 Adducts and adduct-BnOH mixtures aged at 23 °C and 60% relative humidity for 48 hours. The presence of carbamates was detected visually through the observation of white precipitate or surface irregularities, as was the case for IPDA-A2.5-BnOH

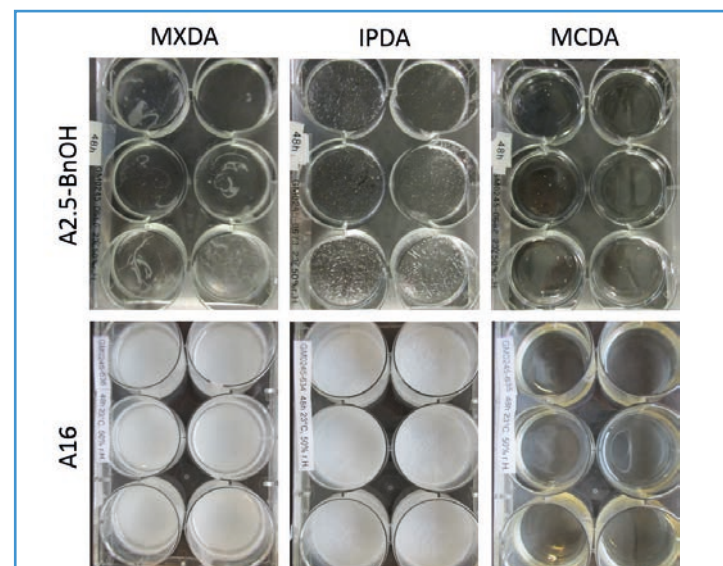


Fig. 4 Addotti e miscele addotto-BnOH induriti a 23 °C e umidità relativa al 50% per 48 ore. La presenza di carbammati è stata individuata visivamente con l'osservazione del precipitato bianco o di irregolarità superficiali, come nel caso di IPDA-A2.5-BnOH