

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 139**

51 Int. Cl.:
C08G 59/00 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08760687 .7**
96 Fecha de presentación: **06.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2158248**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2010**

54 Título: **Catalizador para el curado de epóxidos**

30 Prioridad:
11.06.2007 EP 07109980

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.11.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
DEGEN, GEORG;
MAASE, MATTHIAS;
WITTENBECHER, LARS;
DÖRING, MANFRED y
ARNOLD, ULRICH

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

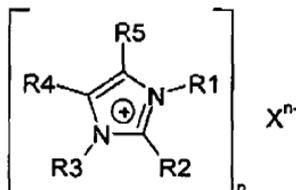
ES 2 390 139 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador para el curado de epóxidos

La invención se refiere al empleo de sales de imidazolio sustituidas en 1, 3 de la fórmula I



5 donde

R1 y R3 representan independientemente uno de otro un radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo o tert.-butilo

R4 y R5 representan independientemente uno de otro un átomo de H o un radical orgánico con 1 a 20 átomos de C,

donde R4 y R5 pueden formar juntos un anillo alifático o aromático,

10 R2 representa un átomo H,

X representa un anión con un valor pKB menor a 13 (medido a 25°C, 1 bar en agua o dimetilsulfóxido) y es elegido de entre cianato y compuestos con 1 a 20 átomos de C, los cuales contienen un grupo carboxilato y además de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato no contienen otros heteroátomos y

n representa 1,

15 donde se excluyen complejos de 1-etil-2,3-dimetilimidazolioacetato y ácido acético-acetato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio como sales de imidazolio, como catalizador latente para el curado de mezclas que contienen compuestos epóxido.

Los compuestos epóxido son empleados para la producción de revestimientos, como adhesivos, para la producción de cuerpos moldeados y para muchos otros propósitos. Para eso, durante la elaboración en general ellos están presentes en forma líquida (como soluciones en solventes adecuados o como sistemas líquidos, 100 % libres de solvente). En general, los compuestos epóxido son de bajo peso molecular. En la aplicación ellos son curados. Se conocen diferentes posibilidades para el curado. Partiendo de compuestos epóxido con por lo menos dos grupos epoxi puede ocurrir un curado mediante la reacción de poliadición (alargamiento de la cadena) con un compuesto amino o un compuesto de anhídrido de ácido con por lo menos dos grupos amino o bien por lo menos un grupo anhídrido. En general se añaden compuestos amino o compuestos anhídrido de ácido con elevada reactividad, justamente antes del curado deseado. De allí que son denominados sistemas de dos componentes (2K).

Además pueden emplearse catalizadores para la homo o copolimerización de los compuestos epóxido. Se conocen catalizadores que son activos solo a elevadas temperaturas (catalizadores latentes). Tales catalizadores latentes tienen como ventaja que son posibles sistemas de un componente (1 K), es decir los compuestos epóxido pueden contener los catalizadores latentes sin que ocurra un indeseado curado prematuro.

Como catalizadores latentes obtenibles comercialmente, están en general productos de adición del trifluoruro de boro sobre aminas (BF₃-monoetilamina), compuestos cuaternarios de fosfonio y diciandiamida (DICY).

En el Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, Vol. 21, 633-638 (1983) se describe el empleo de 1,3-sales de dialquilimidazolio para este propósito. En su descomposición por encima de 175°C se liberan 1-alkilimidazoles, los cuales provocan entonces el curado. Si se variara la estructura del catión, se emplearían como aniones los halogenuros cloruro y yoduro.

A partir de la DE-A 2416408 se conocen boratos de imidazolio, como tetrafenilborato de imidazolio o tetra n-butilborato de imidazolio.

US 3 635 894 describe sales de 1,3 dialquiloimidazolio con aniones, elegidos de entre cloruros, bromuros y yoduros, como catalizadores latentes para compuestos epóxido.

5 En Kowalczyk y Spychaj, Polimery (Varsovia, Polonia) (2003), 48(11/12), 833-835 se describe el empleo de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio como catalizador latente para compuestos epóxido. El efecto del catalizador comienza sólo a 190°C.

Sun, Zhang y Wong, Journal of Adhesion Science and Technology (2004), 18(1), 109-121 manifiestan el empleo de hexafluoro-fosfato de 1-etil-3-metilimidazolio como catalizador latente. El efecto comienza a 196°C.

En JP 2004217859 se emplean tetraalquilboratos de imidazolio o dialquilditiocarbamatos de imidazolio. La activación ocurre mediante irradiación con luz rica en energía.

10 EP 0 458 502 manifiesta una multiplicidad de diferentes catalizadores para compuestos epóxido. En el registro se encuentra también el acetato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio (R1= etilo, R2=metilo y R3 = metilo en la fórmula I) y complejo de ácido acético-acetato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio.

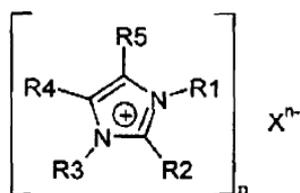
15 Los catalizadores latentes adecuados deberían ser bien miscibles con los compuestos epóxido. Las mezclas deberían ser estables a temperatura ambiente y condiciones comunes de almacenamiento por un tiempo tan largo como fuera posible, de modo que ellas sean adecuadas como sistemas 1K que pueden ser almacenados. En la aplicación, las temperaturas necesarias para el curado no deberían ser demasiado altas, en particular ellas deberían ser claramente inferiores o iguales a 200°C. Mediante temperaturas de curado más bajas pueden ahorrarse costos de energía y evitarse reacciones secundarias no deseadas. A pesar de las temperaturas de curado más bajas, las propiedades técnicas de aplicación y mecánicas del sistema curado deberían desmejorar en lo mínimo posible. Se desea que estas propiedades (por ejemplo dureza, flexibilidad, fuerza de adhesión, etc) sean por lo menos igual de buenas o incluso mejores.

De allí que fueron objetivo de la presente invención sales de imidazolio y mezclas de estas sales de imidazolio y compuestos epóxido, como catalizadores latentes los cuales satisficieran los requerimientos previamente citados.

25 En consecuencia, se encontraron las aplicaciones arriba definidas de los catalizadores latentes de la fórmula I y se encontraron mezclas que contienen los catalizadores latentes.

A las sales de imidazolio

De acuerdo con la invención, se emplean sales de imidazolio sustituidas en 1, 3 de la fórmula I



donde

30 R1 y R3 representan independientemente uno de otro un radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo o tert.-butilo

R4, y R5 representan independientemente uno de otro un átomo H o un radical orgánico con 1 a 20 átomos de C, en particular 1 a 10 átomos de C, donde R4 y R5 también pueden formar juntos un anillo alifático o aromático,

R2 representa un átomo H,

35 X representa un anión con un valor pK_B inferior a 13 (medido a 25°C, 1 bar en agua o dimetilsulfóxido), y es elegido de entre cianato y compuestos con 1 a 20 átomos de C, el cual contiene un grupo carboxilato y aparte de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato no contiene otros heteroátomos y

n representa 1.

Acetato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio (R1= etilo, R2=metilo y R3 = metilo en la fórmula I) y el complejo de ácido acético-acetato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio son manifestados como sales imidazolio en una lista en EP 0 458 502 y de allí que fueron excluidos aquí.

5 R1 y R3 representan independientemente uno de otro un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.butilo o tert.butilo, donde los grupos metilo, etilo, n-propilo y n-butilo tienen particular importancia.

En una forma particular de operar

R1 y R3 representan un grupo metilo,

R1 y R3 representan un grupo etilo,

R1 representa un grupo metilo y R3 representa un grupo etilo,

10 R1 representa un grupo metilo y R3 representa un grupo n propilo,

R1 representa un grupo metilo y R3 representa un grupo n butilo,

15 R4 y R5 representan independientemente uno de otro un átomo H o un radical orgánico con 1 a 20 átomos de C, donde R4 y R5 pueden formar juntos también un anillo alifático o aromático. Aparte de carbono y oxígeno, el radical orgánico puede contener también heteroátomos como nitrógeno u oxígeno: preferiblemente él puede contener oxígeno, en particular en forma de grupos hidroxilo, grupos éster, grupos éter o grupos carbonilo.

En particular R4 y R5 representan independientemente uno de otro un átomo H o un radical hidrocarburo, el cual aparte de carbono e hidrógeno, en caso de ser necesario, puede contener aún grupos hidroxilo, grupos éter, grupos éster o grupos carbonilo.

20 R4 y R5 representan independientemente uno de otro preferiblemente un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 20 átomos de C, en particular con 1 a 10 átomos de C, el cual no contiene otros heteroátomos, por ejemplo oxígeno o nitrógeno. El radical hidrocarburo puede ser alifático (donde también se incluyen grupos alifáticos insaturados) o aromático o puede consistir tanto en grupos aromáticos como también alifáticos, donde R4 y R5 pueden formarse también un anillo de hidrocarburo aromático o alifático, el cual dado el caso puede ser sustituido también por otros grupos hidrocarburo alifático o aromático (el número de átomos de C del anillo de hidrocarburo dado el caso sustituido, incluyendo los sustituyentes, puede en ello ser preferiblemente de máximo 40, en particular máximo 20, particularmente preferido máximo 15 o bien máximo 10).

30 Como radicales hidrocarburo se mencionan por ejemplo los grupos fenilo, un grupo bencilo, un grupo fenilo o grupo bencilo sustituido por uno o varios grupos alquilo C₁ a C₄, grupos alquilo, grupos alqueno y, en el caso de que R4 y R5 formen un anillo, un anillo aromático de 5 o 6 miembros formado por R4 y R5, un ciclohexeno o ciclopenteno, donde estos sistemas de anillo en particular pueden estar sustituidos por uno o varios grupos alquilo C₁ a C₁₀, en particular C₁ a C₄.

De modo particularmente preferido R4 y R5 representan independientemente uno de otro un átomo H, un grupo alquilo C₁ a C₈, un grupo alqueno C₁-C₈, por ejemplo un grupo alilo, un grupo fenilo o un grupo bencilo.

35 De modo muy particularmente preferido R4 y R5 representan independientemente uno de otro un átomo H, un grupo metilo, etilo, n propilo, isopropilo, n butilo, sec.-butilo o tert.-butilo, donde los grupos metilo, etilo, n propilo y n butilo tienen importancia particular.

Independientemente de los otros radicales R4 y R5 y los restantes radicales R1 y R3, R2 representa un átomo H. Las sales de imidazolio de la fórmula I, en las cuales R2 representa un átomo H, tienen una buena solubilidad en los compuestos epóxido y una elevada eficacia como catalizadores latentes.

40 En una forma particular de operar R2, R4 y R5 representan un átomo de H,

Como casos individuales para los cationes de los compuestos de la fórmula I se mencionan:

1-butil-3-metilimidazolio (R1= butilo, R3 = metilo)

1-butil-3-etilimidazolio (R1=butilo, R3=etilo)

1,3-di-metilimidazolio (R1= metilo, R3 =metilo)

1-etil-3-metilimidazolio (R1=etilo, R3 =metilo)

1-metil-2,3 dimetilimidazolio (R1 =etilo, R2=metilo, R3=metilo)

En la fórmula I, n representa 1.

- 5 X representa un anión con un valor pK_B inferior a 13, preferiblemente inferior a 12, particularmente preferido inferior a 11 y muy particularmente preferido inferior a 10,5, elegido de entre cianato y los carboxilatos arriba mencionados.

10 Para ello, el valor pK_B es medido a 25°C, 1 bar opcionalmente en agua o dimetilsulfóxido como solvente; de allí que de acuerdo con la invención es suficiente cuando un anión tiene bien sea en agua o en dimetilsulfóxido el correspondiente valor pK_B . Entonces, el dimetilsulfóxido es empleado en particular cuando el anión no es bien soluble en agua. Para ambos solventes se encuentran datos de literatura en trabajos estándar. Para bases que reaccionan en varias etapas con agua hasta dar el correspondiente ácido con varios protones, es suficiente cuando una etapa tiene el valor pK_B citado previamente.

El valor pK_B es el logaritmo común negativo de la constante básica K_B , la cual nuevamente es la constante de disociación de la siguiente reacción:



La constante de disociación de la reacción inversa es la constante ácida K_S y el correspondiente logaritmo común negativo, el valor pK_S .

Dado que en la literatura se indica el valor pK_S , mediante la sencilla correlación

$$pK_S + pK_B = 14$$

20 puede calcularse el valor pK_B .

Como compuestos con un grupo carboxilato se enumeran los aniones de ácidos carboxílicos C_1 a C_{20} aromáticos, alifáticos, saturados o insaturados, en particular ácidos alcanocarboxílicos, ácidos alquenocarboxílicos, ácidos alquinocarboxílicos, ácidos alcadienocarboxílicos, ácidos alcatrienocarboxílicos. También ácidos alcanocarboxílicos, ácidos alquenocarboxílicos y ácidos alcadienocarboxílicos adecuados son conocidos como ácidos grasos.

25 Se mencionan en particular los aniones del ácido benzoico (pK_B 9,8), ácido fenilacético (pK_B 9,69), el ácido fórmico (formiato, pK_B 10,23), el ácido acético (acetato, pK_B 9,24), en tanto ellos no caigan bajo la exclusión de la reivindicación 1.

30 Los datos de literatura de los valores pK_B o bien los correspondientes valores pK_S son encontrados en textos de referencia comunes en el mercado, una compilación muy detallada de R. Williams se encuentra también en internet bajo la dirección: http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf. Los valores compilados en la lista fueron tomados entre otros de las siguientes citas originales:

Brown, H.C. et al., en Braude, E.A. and F.C. Nachod, determination of Organic Structures by Physical Methods, Academic Press, Nueva York, 1955 (ácidos dicarboxílicos) Dawson, R.M.C. et al., data for Biochemical Research, Oxford, Clarendon Press, 1959 (ácidos carboxílicos).

35 Dippy, J.F.J.; Hughes, S.R.C. Rozanski, A J.Chem Soc. 1959, 2492 (ácidos acéticos sustituidos).

Hildebrand, J.H. Principles of Chemistry, Nueva York, The Macmillan Company, 1940 (cianuro, cianato).

Las sales de imidazolio de la fórmula I están disponibles en el comercio, por ejemplo de las compañías BASF, Sigma Aldrich o Merck. Los aniones de las sales obtenibles pueden, cuando se desee, ser reemplazados fácilmente mediante intercambio iónico por otros aniones.

40 A los compuestos epóxido

La mezcla curable contiene compuestos epóxido. Entran en consideración en particular compuestos epóxido con 1 a 10 grupos epoxi, preferiblemente con por lo menos 2 grupos epoxi.

De modo particularmente preferido, la mezcla curable contiene compuestos epóxido con 2 a 6, muy particularmente preferido con 2 a 4 y en particular con 2 grupos epoxi.

Los grupos epoxi son en particular grupos glicidiléter, que surgen bajo la reacción de grupos alcohol con epiclorhidrina.

- 5 Los compuestos epóxido puede ser compuestos de bajo peso molecular, que tienen en general un peso molecular promedio M_n inferior a 1000 g/mol o compuestos de alto peso molecular (polímeros). Pueden ser compuestos alifáticos, también compuestos cicloalifáticos o compuestos con grupos aromáticos.

En particular los compuestos epóxido son compuestos con dos anillos aromáticos o alifáticos de 6 miembros o sus oligómeros.

- 10 Son compuestos epóxido de importancia industrial, los que son obtenibles mediante reacción de epiclorhidrina con compuestos que tienen por lo menos dos átomos reactivos de H, en particular con polioles

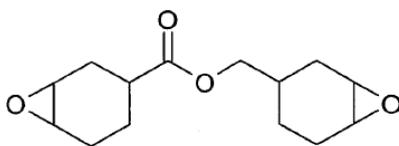
Son compuestos epóxido de particular importancia industrial, los que son obtenibles mediante reacción de epiclorhidrina con compuestos que tienen por lo menos dos, preferiblemente dos grupos hidroxilo y dos anillos aromáticos o alifáticos de 6 miembros; como tales compuestos se mencionan en particular bisfenol A y bisfenol F, así como bisfenol A y bisfenol F hidrogenados.

- 15

Entran en consideración también productos de reacción de la epiclorhidrina con otros fenoles, por ejemplo con cresoles o productos de adición de fenol-aldehído, como resinas de fenolformaldehído, en particular novolacas.

Naturalmente son adecuados también compuestos epóxido, que no se derivan de la epiclorhidrina. Entran en consideración por ejemplo compuestos epóxido, que contienen grupos epoxi mediante reacción con glicidil (met)acrilato, por ejemplo copolimerización por radicales libres con glicidil(met)acrilato. En esta relación se menciona también ERL-4221 de Dow (número CAS 2386-87-0):

- 20



Para la aplicación de las mezclas son adecuados en particular compuestos epóxido líquidos a temperaturas de elaboración de 20 a 100°C, particularmente preferido a 20 a 40°C, muy particularmente preferido a 20°C.

- 25 A los otros componentes de las mezclas

La mezcla acorde con la invención puede contener, aparte de los catalizadores latentes, y los compuestos epóxido, otros componentes.

La mezcla es adecuada para sistemas 1 K o también como componente que puede ser almacenado para sistemas 2 K.

- 30 Para sistemas 2 K se añade, justo antes de la aplicación, un segundo componente muy reactivo; después de la adición del segundo componente, la mezcla obtenida ya no es estable al almacenamiento, porque comienza la reacción de entrelazamiento o bien de curado y conduce a una elevación de la viscosidad. Los sistemas 1 K contienen ya todos los componentes necesarios, ellos son estables al almacenamiento.

- 35 Las subsiguientes formas de operar de la mezcla aplican tanto para sistemas 1 K como también para sistemas 2 K, cuando para el caso individual no se diga de otro modo.

Aparte de los compuestos epóxido, la mezcla puede contener otros componentes reactivos o no reactivos.

- 40 Por ejemplo, entran en consideración resinas de fenol; bajo el concepto de resinas de fenol se entienden aquí productos de condensación de fenol o derivados de fenol, por ejemplo o-, m- o p-cresol, y aldehídos o cetonas, en particular formaldehído. Como resinas de fenol particularmente adecuadas están los resoles y en particular las denominadas novolacas, en ello son resinas de fenol las que son obtenibles mediante condensación ácida de fenol o cresoles con formaldehído, en particular con un exceso molar de fenol. Las novolacas son solubles preferiblemente alcoholes o acetona.

Entran en consideración también los entrelazadores de anhídridos como por ejemplo anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, dianhídrido de ácido benzofenontetracarboxílico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido 4-metiltetrahidroftálico, anhídrido 3-metiltetrahidroftálico, anhídrido 4-metilhexahidroftálico o anhídrido 3-metilhexahidroftálico.

- 5 Las resinas de fenol y agentes del curado de anhídrido entrelazan con compuestos epóxido en forma de una poliadición. También esta reacción de poliadición, en particular la polirreacción de adición de los compuestos epóxido con la resina de fenol, es acelerada con la sal de imidazolio de la fórmula I.

10 De allí que son particularmente adecuadas las mezclas acordes con la invención que, aparte de la sal de imidazolio de la fórmula I del compuesto epóxido, contiene también aún por lo menos una resina de fenol, preferiblemente una novolaca.

Como componentes no reactivos se mencionan resinas que no entran en otra reacción de entrelazamiento, así como materiales de relleno o pigmentos inorgánicos.

La mezcla puede contener también solvente. Entran en consideración, dado el caso, solventes para ajustar las viscosidades deseadas.

- 15 En una forma preferida de operar, la mezcla contiene solvente como mucho en cantidades subordinadas (menos de 20 partes en peso, en particular menos de 10 o bien menos de 5 partes en peso sobre 100 partes en peso de compuesto epóxido) y de modo particularmente preferido no contiene solvente (sistema 100 %).

20 Las mezclas preferidas consisten en por lo menos 30 % en peso, preferiblemente en por lo menos 50 % en peso, muy particularmente preferido en por lo menos 70 % en peso de compuestos epóxido (dado el caso prescindiendo de los solventes empleados).

25 El contenido de sal de imidazolio de la fórmula I es preferiblemente de 0,01 a 10 partes en peso sobre 100 partes en peso de compuesto epóxido, de modo particularmente preferido él es de por lo menos 0,1, en particular por lo menos de 0,5 y de modo muy particularmente preferido por lo menos 1 parte en peso sobre 100 partes en peso de compuesto epóxido; preferiblemente el contenido no es superior a 8 partes en peso, en particular no es superior a 6 partes en peso sobre 100 partes en peso de compuesto epóxido, en particular el contenido puede ser por ejemplo también de 1 a 6 o 3 a 5 partes en peso sobre 100 partes en peso de compuesto epóxido.

30 Aparte de las sales de imidazolio de la fórmula I, la mezcla puede contener naturalmente también otros catalizadores latentes ya conocidos hasta ahora, por ejemplo productos de adición del trifluoruro de boro sobre aminas (BF₃-monoetilamina), compuestos cuaternarios de fosfonio o dicianidamida (DICY). Bajo componentes que contienen nitrógeno como agentes del curado se entienden, poliaminas aromáticas y alifáticas como N-aminoetilpiperazina, poli-etilenamina, en particular diaminas aromáticas y alifáticas, como isoforodiamina, tolilendiamina, xililendiamina en particular meta-xililendiamina, 4,4'-metilen-dianilina, etilendiamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, piperazina, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, neopentanodiamina, 2,2'-oxibis(etilamina), hexametilendiamina, octametilendiamina, 1,12-diamino-dodecano, 1,10-diamino-decano, 35 norbornan-diaminas, menteno-diaminas, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-bis (aminometil)ciclohexano, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, polieteraminas, como aminas a base de óxido de etileno, óxido de butileno, óxido de pentileno o mezclas de estos óxidos de alquileo con óxido de propileno con amoníaco, 4,7,10-trioxatridecano-1,3-diamina, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina, XTJ-568 de Huntsman, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano (XTJ 504 de Huntsman), 1,10-diamino-4,7-dioxadecanos (XTJ 590 de Huntsman), 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina (de BASF), 4,7,10- 40 trioxatridecano-1,3-diamina (de BASF), XTJ 566 de Huntsman, polieteraminas a base de amoníaco, óxido de etileno y óxido de propileno como XTJ 500, XTJ, 501, XTJ 511 de Huntsman, polieteraminas a base de poli(1,4-butanodiol) o bien Poly(TF), óxido de propileno y amoníaco: XTJ 542, XTJ 559 de Huntsman, Polyeteramin T 403, Polyeteramin T 5000, donde se toman dietilentriamina, trietilentetraamina y poliéteres a base de óxido de propileno con amoníaco.

45 Son ejemplos elegidos de otros componentes que contienen nitrógeno, los imidazoles sustituidos como 1-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 1-cianoetilimidazol, imidazolinas como 2-fenilimidazolina, aminas terciarias como N,N-dimetilbencilamina, DMP 30 (2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol, DABCO (1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano), cetiminas como Epi-Cure 3502, poliamidoaminas como Versamid® 140 de Cognis, uronas como 3-(4-clorofenil)-1,1-dimetilurea (monurona), 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diurona), 3-fenil-1,1-dimetilurea (fenurona), 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilurea (clorotolurona), tolil-2,4 bis(N,N dimetilcarbamida) Amicure UR2T (Air Products), 50 tetraalquilguanidinas como N,N,N',N'-tetrametilguanidina, productos de reacción de DICY con aminas, denominadas así biguanidinas como HT 2844 de Vantico.

La mezcla es preferiblemente líquida a temperaturas de elaboración de 20 a 100°C, de modo particularmente preferido a 20 a 40°C, muy particularmente preferido a 20°C.

El incremento de viscosidad de la mezcla total a temperaturas de hasta 50°C por un periodo de tiempo superior a 10 horas, en particular de 100 horas (a partir de la adición del catalizador latente) es inferior a 20 %, de modo particularmente preferido inferior a 10 %, muy particularmente preferido inferior a 5 %, en particular inferior a 2 %, referido a la viscosidad de la mezcla sin el catalizador latente a 21°C, 1 bar.

- 5 La mezcla precedente es adecuada como sistema 1 K.

Ella es adecuada también como componente estable al almacenamiento de un sistema 2 K.

En el caso de los sistemas 2 K se añaden componentes altamente reactivos solamente antes de la aplicación, por ejemplo agentes del curado altamente reactivos de amina o agentes de curado reactivos de anhídrido, después de lo cual comienza el curado, que puede ser reconocido por una elevación de la viscosidad.

- 10 Entran en consideración por ejemplo poliaminas o polianhídridos reactivos, los cuales son empleados comúnmente como entrelazadores para compuestos epóxido en sistemas 2 K. Los entrelazadores de amina conocidos son en particular poliaminas alifáticas como dietilentriamina, trietilentetraamina o aminas a base de óxido de propileno y amoniaco (polieteraminas como D 230, D 2000, D 400).

Al curado y aplicación

- 15 Las mezclas que contienen sales de imidazolio de la fórmula I son estables al almacenamiento. Las sales de imidazolio de la fórmula I son bien solubles en los compuestos epóxido y en las mezclas acordes con la invención. Las sales de imidazolio de la fórmula I son eficaces en las mezclas como catalizadores latentes. Su efectividad durante la polimerización o entrelazamiento de los compuestos epóxido es muy buena.

- 20 A temperaturas comunes de almacenamiento por debajo de 40°C, en particular por debajo de 30°C no se observa una elevación de la viscosidad de la mezcla o se le observa escasamente. De allí que las mezclas son adecuadas como sistemas 1 K. Antes de la aplicación, los sistemas 1 K no requieren de la adición de un segundo componente, que cause un curado o entrelazamiento.

Las mezclas son adecuadas también naturalmente como componentes estables al almacenamiento para sistemas 2 K (ver arriba).

- 25 El curado de mezclas como sistemas 1 K o también como sistemas 2 K puede ocurrir a temperaturas más bajas que las que eran posibles con los catalizadores latentes de imidazolio conocidos hasta ahora. El curado puede ocurrir a presión normal y a temperaturas inferiores a 250°C, en particular a temperaturas inferiores a 200°C, preferiblemente a temperaturas inferiores a 175°C, particularmente preferido a temperaturas inferiores a 150°C y muy particularmente preferido a temperaturas inferiores a 125°C y concretamente inferiores a 100°C. Es posible también un curado a temperaturas inferiores a 80°C. El curado puede ocurrir en particular en un rango de temperatura de 40 a 175°C, en particular de 60 a 150°C, o bien de 60 a 125°C.

- 35 Las mezclas acordes con la invención son adecuadas como agentes de revestimiento o de impregnado, como adhesivos, como material compuesto para la producción de cuerpos moldeados o masas fundidas para el asentamiento, empalme o solidificación de cuerpos moldeados. Esta y las subsiguientes formas de operar aplican tanto para sistemas 1 K como también para sistemas 2 K, son sistemas preferidos para todas las aplicaciones mencionadas los sistemas 1 K.

- 40 Como agentes de revestimiento se mencionan por ejemplo las lacas. En particular, con las mezclas acordes con la invención (1 K o 2 K) pueden obtenerse lacas protectoras resistentes a los rasguños, sobre cualquier sustrato, por ejemplo de metal, plástico o materiales a base de madera. Las mezclas son adecuadas también como revestimientos de aislamiento en aplicaciones electrónicas, por ejemplo como revestimiento para el aislamiento para alambres y cables. Se menciona también la aplicación para la producción de sustancias protectoras fotosensibles. Ellas son adecuadas en particular también como lacas de reparación, por ejemplo también para la reparación de tubos sin desensamblar el tubo (rehabilitación de tubería con curado en sitio (CIPP)). Ellas son adecuadas también para el sellado de pisos.

- 45 Como adhesivos se mencionan adhesivos estructurales 1 K o 2 K. Los adhesivos estructurales sirven para la mutua unión duradera de partes moldeadas. Las partes moldeadas pueden ser de cualquier material; entran en consideración materiales de plástico, metales, madera, cuero, cerámica, etc. En ello puede ser también adhesivos en fundido (adhesivos *hot melt*), los cuales tienen la capacidad de fluir y pueden ser procesados sólo a elevadas temperaturas. Pueden ser también adhesivos para pisos. Las mezclas son también adecuadas como adhesivos para la producción de placas conductoras (circuitos electrónicos), en particular también según el método SMT (tecnología de superficie montada).

En materiales compuestos (compuestos) se unen mutuamente diferentes materiales como por ejemplo plásticos y materiales de refuerzo (fibras, fibras de carbono).

Las mezclas son adecuadas por ejemplo para la producción de fibras impregnadas previamente, por ejemplo *prepregs* y para su posterior procesamiento hasta dar materiales compuestos.

- 5 Como métodos de producción para materiales compuestos se mencionan el curado de fibras o tejidos de fibra previamente impregnados (por ejemplo *prepregs*) después del almacenamiento o también la extrusión, tirado de cuerda (extrusión por halado), bobinado (*winding*) y moldeo por transferencia de resina (RTM), tecnologías de infusión de resina (RI).

- 10 En general pueden empaparse las fibras con la mezcla acorde con la invención y después ser curadas a una temperatura elevada. Durante el empapamiento y dado el caso un almacenamiento subsiguiente no comienza aún ninguno o comienza sólo un leve curado.

Las mezclas se emplean como masas fundidas para el asentamiento, empalme o solidificación de cuerpos moldeados o bien en aplicaciones electrónicas. Ellas son adecuadas como subllenado *flip-chip* o como resinas de moldeo eléctrico para encapsulamiento, moldeo y encapsulamiento *glob-top*.

15 Ejemplos

Insumos

Como compuesto epóxico se empleó el diglicidiléter de bisfenol A (abreviado DGEBA), obtenible como producto comercial de Nan Ya bajo la denominación NPEL 127H.

Mezclas investigadas

- 20 Se mezclaron en cada caso 5 partes en peso de la sal de imidazolio o una mezcla de sales de imidazolio con 100 partes en peso del compuesto epóxico. En la tabla 1 se listan las mezclas y resultados. En los casos de 1^x y 1^{xx} se probaron también mezclas con otros componentes (ver notas de pie bajo la tabla 2).

Métodos de medición

- 25 Se investigaron el inicio y el curso del curado con la calorimetría de barrido diferencial (DSC). Para ello se calentaron 5 a 15 miligramos de la mezcla en un calorímetro DSC (DSC 822, Mettler Toledo) con una velocidad constante de 10°C/min.

Se determinó T_0 (comienzo de la reacción exotérmica de polimerización), temperatura de arranque, T_{max} (temperatura máxima del pico exotérmico, corresponde a la aceleración máxima de reacción) y ΔH (integral de la curva DSC, corresponde a la cantidad total de calor liberada de la reacción de polimerización).

- 30 Adicionalmente se determinó la temperatura de transición al vidrio (T_g) de la muestra curada que no reaccionó, como sigue, mediante medición DSC:

- 35 Se colocaron 20 g de la mezcla no curada con un espesor de película de 3 a 4 mm en una escudilla de aluminio y se curaron por 30 minutos en cada caso a 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, 120°C y 140°C. Se determinó, como valor promedio de tres mediciones independientes, la T_g de la muestra curada mediante medición DSC con una tasa de calentamiento de 30°C/min.

Se investigó la estabilidad al almacenamiento (tiempo de recipiente) mediante medición de la viscosidad relativa (viscosímetro GEL-NORM®-RVN). Se determinó a diferentes temperaturas (25°C, 80°C, 100°C y 120°C) el tiempo en días (d) o minutos (min). El tiempo indicado es el tiempo después del cual la mezcla aún tiene la capacidad para ser vertida.

40

Tabla 1: sales de imidazolio, propiedades físicas

Sal Nr	Catión imidazolio	Anión	Valor pK_B del anión a 25°C en agua
1	1-etil-3-metil-imidazolio	Acetato	9,2
2	1-butil-3-etil-imidazolio	Acetato	9,2
3	1,3-di-metil-imidazolio	Acetato	9,2
4	1-butil-3-metil-imidazolio	Formiato	10,2
5	1-etil-3-metil-imidazolio	Metilcarbonato	< 10
V1	1-butil-3-metil-imidazolio	Cloruro	14
V2	1-etil-3-metil imidazolio	Metanosulfonato	14

Tabla 2: resultados de la medición DSC y estabilidad al almacenamiento

Sal Nr	To (°C)	Tmax (°C)	ΔH (J/g)	Tg (°C)	Estabilidad al almacenamiento 25°C (d)	Estabilidad al almacenamiento 80°C (min)	Estabilidad al almacenamiento 120°C (min)
1	73	114	495	133	2	11	
2	98	117	479	141	2	14	
3	96	119	475	n.d.	1	9	
4	94	124	423	138	2	20	
5	107	141	538	130	4	49	
1 ^x	123	162	334	156			15,8
1 ^{xx}	146	162	294	157			18,3
V1	192	245	518	104	>20	>300	
V2	280	315	418	n.b.	n.b.	>300	

1^x la mezcla probada contenía también el agente de curado de anhídrido MHHPSA (anhídrido metilhexahidroftálico), relación molar de epóxido:anhídrido 1 : 0,9, 1 parte en peso de sal de imidazolio sobre 100 partes en peso de epóxido condiciones de curado: 3 horas a 100°C y 2 horas a 150°C

1^{xx} la mezcla probada contenía también la novolaca PHS 6000 IZ04 de Hexion Specialty GmbH. Relación molar de epóxido: hidroxil 1 : 0,9, 1 parte en peso de sal de imidazolio sobre 100 partes en peso de epóxido + novolaca condiciones de curado: 2 horas a 140°C y 2 horas a 100°C

Las mezclas de EMIM acetato y DICY son soluciones líquidas y homogéneas hasta una relación de 10:9, que por ello se dejan dosificar fácilmente a la resina de epóxido.

Tablas 3 y 4: (pK_B lactato = 10,1)

Mezcla (partes en peso)	Datos DSC				Estabilidad al almacenamiento a 80°C [°C][min]	
	[°C]	T _o	T _{max} [°C]	ΔH [J/g]		T _g
DGBQ/EMIM lactato (6) 100/5	95		132	457	133	30

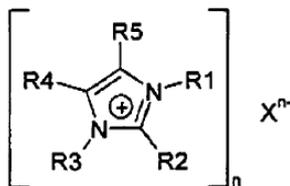
Tabla 5: curado de DGEBA con mezclas de EMIM acetato (1) / DICY

Mezcla (partes en peso)	Datos DSC				Estabilidad al almacenamiento a 80°C [sec]
	T _o [°C]	T _{max} [°C]	ΔH [J/g]	T _g [°C]	
DGEBA/1 100/5	73	114	495	133	660-720
DGEBA/1/DICY 100/3,75/1,25	116	153	485	140	2040-2440
DGEBA/1/DICY 100/2,5/2,5	130	140	532	152	5140-6010
DGEBA/1/DICY 100/1,25/3,75	112	127	509	160	7080-9120
DGEBA/1/DICY <u>100/5/5</u>	130	140	529	133	3380-4150
Curado en cada caso 30 min a 60°C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 3,5 h a 160 °C					

5 En el curado de DGEBA con 5% EMIM acetato la estabilidad al almacenamiento está alrededor de 11 minutos. De modo sorprendente, la adición de DICY conduce a una elevación de la estabilidad al almacenamiento del sistema y a temperaturas de transición al vidrio de la resina curada de epóxido, comparables o más elevadas. La mezcla de EMIM acetato (1) con DICY es líquida y de allí que es particularmente bien miscible con la resina de epóxido.

REIVINDICACIONES

1. Empleo de sales de imidazolio sustituidas en 1, 3 de la fórmula I



donde

5 R1 y R3 representan independientemente uno de otro un radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo o tert.-butilo

R4, y R5 representan independientemente uno de otro un átomo de H o un radical orgánico con 1 a 20 átomos de C, donde R4 y R5 también pueden formar juntos un anillo alifático o aromático,

R2 representa un átomo de H,

10 X representa un anión con un valor pK_B inferior a 13 (medido a 25°C, 1 bar en agua o dimetilsulfóxido)

y es elegido de entre cianato y compuestos con 1 a 20 átomos de C, el cual contiene un grupo carboxilato y aparte de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato no contiene otros heteroátomos y

n representa 1,

15 donde se excluyen acetato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio y complejo de ácido acético-acetato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio en la forma de sales de imidazolio, como catalizadores latentes para el curado de mezclas que contienen compuestos epóxido.

20 2. Empleo según la reivindicación 1, **caracterizado porque** R4 y R5 representan independientemente uno de otro un átomo de H o un grupo alquilo C_1 a C_8 , un grupo alquenoilo C_1 a C_8 , en particular un grupo alilo, un grupo fenilo o un grupo bencilo.

3. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** X representa un anión carboxilato.

4. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la mezcla curable contiene compuestos epóxido con por lo menos 2 grupos epoxi.

25 5. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la mezcla curable contiene compuestos epóxido con en promedio 2 grupos epoxi.

6. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la mezcla contiene compuestos epóxido, que son obtenibles mediante reacción de epoclorhidrina con alcoholes.

30 7. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la mezcla consiste en por lo menos 30 % en peso, preferiblemente en por lo menos 50 % en peso de compuestos epóxido, exceptuando agua y solventes orgánicos.

8. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la mezcla contiene adicionalmente otros componentes, por ejemplo agentes del curado de anhídrido o resinas de fenol, en particular novolacas.

9. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el contenido de catalizador latente es de 0,01 a 10 partes en peso sobre 100 partes en peso de compuesto epóxido.

10. Mezclas curables que contienen compuestos epóxido y un catalizador latente de la fórmula I.
11. Mezcla curable según la reivindicación 10, **caracterizada porque** ella contiene DICY y/o entrelazadores de amina.
- 5 12. Mezcla curable según una de las reivindicaciones 10 a 11, **caracterizada porque** como agentes de curado ella contiene componentes que tienen nitrógeno.
13. Mezcla curable según la reivindicación 12, **caracterizada porque** ella contiene una mezcla líquida y homogénea a temperatura ambiente de DICY en las sales de imidazolio.
14. Mezclas curables según una de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizadas porque** ellas consisten en por lo menos 30 % en peso de compuestos epóxido, exceptuando agua y solventes orgánicos.
- 10 15. Empleo de mezclas curables según una de las reivindicaciones 10 a 14 como agentes de revestimiento o agentes de impregnado, como adhesivos, en materiales compuestos, para la producción de cuerpos moldeados o como masas fundidas para el asentamiento, empalme o solidificación de cuerpos moldeados.
- 15 16. Empleo de mezclas curables según una de las reivindicaciones 10 a 14 para la producción de materiales compuestos mediante el curado de fibras o tejidos de fibra previamente impregnados o mediante la extrusión, extrusión por halado, bobinado y moldeo por transferencia de resina o tecnologías de infusión de resina.