

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 243**

51 Int. Cl.:

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2010 PCT/JP2010/001663**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2010 WO10103809**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2010 E 10750566 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2392603**

54 Título: **Composición de resina epoxídica, agente de curado y acelerador de curado**

30 Prioridad:

11.03.2009 JP 2009058265

19.03.2009 JP 2009068405

19.03.2009 JP 2009068416

19.03.2009 JP 2009068786

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.10.2017

73 Titular/es:

**NIPPON SODA CO., LTD. (100.0%)
2-1 Ohtemachi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8165, JP**

72 Inventor/es:

**KANEKO, MASAMI;
ONO, KAZUO;
AMANOKURA, NATSUKI y
KAMEGAYA, NAOYUKI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 637 243 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

Composición de resina epoxídica, agente de curado y acelerador de curado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de resina epoxídica curable líquida que tiene excelentes propiedades de almacenamiento y curabilidad, particularmente a una composición de resina epoxídica curable de tipo líquido de un componente, y también a un agente de curado y un acelerador de curado preferidos para una composición de resina epoxídica curable líquida.

10 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente japonesa N° 2009-058265 presentada el 11 de marzo de 2009, solicitud de patente japonesa N° 2009-068405 presentada el 19 de marzo de 2009, solicitud de patente japonesa N° 2009-068416 presentada el 19 de marzo de 2009 y la solicitud de patente japonesa N° 2009-068786 presentada el 19 de marzo de 2009.

Técnica anterior

15 Las resinas epoxídicas tienen propiedades mecánicas y propiedades térmicas excelentes, y por tanto se usan ampliamente en diversos campos. El imidazol se utiliza como agente de curado para curar dichas resinas epoxídicas. Sin embargo, un problema de un líquido mixto de resina epoxídica-imidazol es que no se puede usar como un tipo de un componente debido a que el curado comienza temprano y se espesa o gelifica en almacenamiento a largo plazo.

20 Por consiguiente, se proponen el uso de una sal de adición de ácido del imidazol en la que se añade ácido hidroxibenzoico a imidazol, como agente de curado (véase el documento de patente 1) y el uso de un clatrato de un compuesto de tetrakisfenol (por ejemplo, 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano (denominado en lo sucesivo TEP)) e imidazol como agente de curado (véase el documento de patente 2). Particularmente, el documento de patente 3 propone una pintura de tipo disolvente orgánico a base de resina epoxídica que usa xileno para un clatrato de TEP y 2-etil-4-metilimidazol. Esto logra un cierto efecto, pero aún no es satisfactorio. Particularmente, es insuficiente la estabilidad en el almacenamiento con un disolvente polar que sea un buen disolvente.

25 Los autores de la presente invención proponen una composición de resina curable usando un clatrato de un compuesto de ácido isoftálico e imidazol (véase el documento de patente 4). Sin embargo, no describe la estabilidad en el almacenamiento o curabilidad para uso como una composición epoxídica curable líquida.

30 Además, el documento de patente 5 describe una composición de resina epoxídica de un componente que contiene una sal que consiste en 2 moles de un compuesto de imidazol que tiene un grupo alquilo de cadena larga en la posición 2 y 1 mol de un ácido dicarboxílico alifático, como agente de curado, y un acelerador de curado, que también puede ser curado en un intervalo de temperaturas bajas y tiene también una excelente estabilidad en el almacenamiento. Sin embargo, el clatrato utilizado en la invención tiene una relación de inclusión de un ácido carboxílico polivalente alifático (compuesto hospedante):compuesto huésped de 1:1, y el documento de patente 5 describe la resistencia al cizallamiento por tracción del producto curado, pero no describe la resistencia a disolventes orgánicos del producto curado.

40 El documento de patente 6 describe una composición de resina epoxídica líquida que consiste en una sal de ácido piromelítico y un imidazol o una imidazolina. El documento de patente 7 describe una composición de resina epoxídica líquida que consiste en una sal de un imidazol hidroxialquilado y un ácido orgánico, particularmente ácido piromelítico. Sin embargo, aunque los productos curados tienen resistencia al calor o resistencia a la humedad excelentes, los documentos de patente 6 y 7 no describen la resistencia a disolventes orgánicos.

El documento de patente 8 describe un procedimiento para curar poliepóxidos con sales de ácidos policarboxílicos de un compuesto de imidazol.

El documento de patente 9 describe una composición de resina epoxídica para sellar un semiconductor.

45 El documento 10 que no es una patente describe el estudio del solvato de succinato de bis(4-metilimidazolio)-ácido succínico.

Documentos de la técnica anterior**Documentos de patentes**

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa N° 4-2638

Documento de patente 2: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada N° 11-71449

50 Documento de patente 3: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada N° 10-324826

Documento de patente 4: Publicación de patente internacional N° WO2008/075427

Documento de patente 5: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada N° 9-143250

Documento de patente 6: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada N° 11-158253

Documento de patente 7: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada N° 2000-248053

5 Documento de patente 8: Solicitud de patente de EE.UU. 3.746.686 A

Documento de patente 9: Solicitud de patente europea EP 2192139 A1

Documento 10 que no es patente: GUIHUAN DU ET AL.: "Bis(4-methylimidazolium)succinate succinic acid solvate", ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E STRUCTURE REPORTS ONLINE, vol. 65, no. 3, 25 February 2009.

Sumario de la invención

10 Objeto que ha de resolver la invención

La resina epoxídica de una pintura a base de disolvente se usa generalmente disuelta en un disolvente orgánico. Específicamente, la resina epoxídica se disuelve para su preparación en un disolvente orgánico, tal como un disolvente aromático, tal como tolueno o xileno, un disolvente alcohólico, tal como butanol, un disolvente cetónico, tal como metilisobutilcetona, un disolvente de éster, tal como acetato de etilo o acetato de butilo, o uno de sus disolventes mixtos. Cuando se mezcla un compuesto de imidazol como catalizador de curado en esta pintura a base de disolvente, un inconveniente es que se produce gradualmente una reacción, incluso a temperatura ambiente, inmediatamente después del mezclado. De esta manera, en una composición de resina epoxídica curable líquida, se produce tempranamente la reacción de un compuesto de imidazol, que es un agente de curado o un acelerador de curado, con la resina epoxídica y la estabilidad en el almacenamiento es baja.

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina epoxídica curable que tenga excelentes propiedades de estabilidad en el almacenamiento y curado y proporcione un producto curado que tenga excelentes propiedades, particularmente, excelente resistencia a disolventes orgánicos, en una composición de resina epoxídica líquida, es decir, una composición de resina epoxídica que contenga un disolvente orgánico, o una composición que contenga una resina epoxídica líquida como resina base. La presente invención tiene por objeto proporcionar una composición de resina epoxídica preferida para pinturas líquidas de un componente, adhesivos, materiales de sellado, agentes de colada y materiales electrónicos, tales como selladores líquidos.

Medios para resolver el objeto

Los autores de la presente invención han estudiado diligentemente como resolver el objeto anterior y, como resultado, han encontrado que el objeto anterior se puede resolver gracias a la composición de acuerdo con las reivindicaciones.

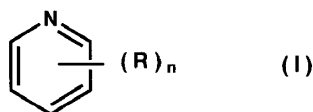
Específicamente, la presente invención se refiere a una composición de resina epoxídica curable líquida y a un agente de curado o un acelerador de curado para la composición de resina curable líquida como se define en el conjunto de reivindicaciones adjunto. Se describen los siguientes elementos:

35 (1) una composición de resina epoxídica curable líquida que contiene el componente (A) y el componente (B) siguientes:

(A) una resina epoxídica; y

(B) un clatrato que contiene:

40 (b1) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de ácido carboxílico, 4,4',4''-trihidroxitriifenilmetano, isocianurato de tris(2-hidroxietilo), 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona y un derivado de piridina representado por la fórmula (I):

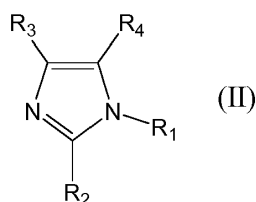


45 en donde R representa un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo sulfo, un grupo acetamida, un grupo hidrazina o un grupo

carboxilo y n representa un número entero de 1 a 5; y cuando hay una pluralidad de R, los R pueden ser iguales o diferentes, y

(b2) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de imidazol representado por la fórmula (II):

5



10

en donde R₁ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₁₀, un grupo fenilo, un grupo arilo o un grupo alquilarilo, y R₂ a R₄ representa cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo nitro, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₂₀, un grupo alquilo de C₁-C₂₀ sustituido con un grupo hidroxilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo o un grupo acilo de C₁-C₂₀, y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7,

(2) la composición de resina epoxídica curable de acuerdo con (1) anterior, que contiene además un disolvente orgánico,

15

(3) la composición de resina epoxídica curable de acuerdo con (2) anterior, en donde cuando metiletilcetona está saturada con el clatrato del componente (B) a 25°C, una concentración del componente (b2) liberado en la metiletilcetona es 5000 ppm o menos,

(4) la composición de resina epoxídica curable de acuerdo con (2) o (3) anteriores, en donde el disolvente orgánico es un disolvente polar, y

20

(5) la composición de resina epoxídica curable de acuerdo con (1) anterior, en donde la resina epoxídica es una resina epoxídica líquida.

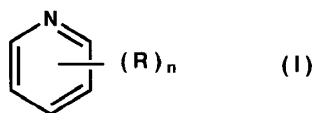
Además, la presente invención se refiere a:

(6) un agente de curado o un acelerador de curado para una composición de resina curable líquida, que contiene el siguiente clatrato (B):

(B) un clatrato que contiene:

25

(b1) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 4,4',4''-trihidroxitriifenilmetano, isocianurato de tris(2-hidroxietilo), 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona y un derivado de piridina representado por la fórmula (I):

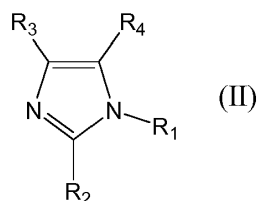


30

en donde R representa un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo sulfo, un grupo acetamida, un grupo hidrazina o un grupo carboxilo, y n representa un número entero de 1 a 5; y cuando hay una pluralidad de R, los R pueden ser iguales o diferentes, y

35

(b2) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de imidazol representado por la fórmula (II):



5 en donde R_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_{10} , un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo cianoetilo, y R_2 a R_4 representa cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo nitro, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_{20} , un grupo alquilo de C_1-C_{20} sustituido con un grupo hidroxilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo acilo de C_1-C_{20} , y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7,

10 (7) el agente de curado o el acelerador de curado de acuerdo con (6) anterior, en donde la composición de resina curable líquida comprende un disolvente orgánico, y

(8) el agente de curado o el acelerador de curado de acuerdo con (6) anterior, en donde la composición de resina curable líquida comprende una resina epoxídica líquida.

Modo de realizar la invención

15 La composición de resina epoxídica curable líquida de la presente invención contiene al menos el componente (A) y el componente (B) siguientes:

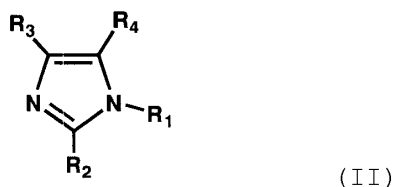
(A) una resina epoxídica; y

(B) un clatrato que contiene (b1) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 4,4',4"-trihidroxitriifenilmetano, isocianurato de tris(2-hidroxietilo), 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona y un derivado de piridina representado por la fórmula (I):



25 en donde R representa un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo sulfo, un grupo acetamida, un grupo hidrazina o un grupo carboxilo, y n representa un número entero de 1 a 5; y cuando hay una pluralidad de R, los R pueden ser iguales o diferentes, y

(b2) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de imidazol representado por la fórmula (II):



30 en donde R_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_{10} , un grupo fenilo, un grupo bencilo o un grupo cianoetilo y R_2 a R_4 representa cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo nitro, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_{20} , un grupo fenilo, un grupo bencilo o un grupo acilo de C_1-C_{20} , y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7 (denominado en lo sucesivo DBU).

35 La composición de resina epoxídica curable líquida de la presente invención no puede contener disolvente orgánico cuando la resina epoxídica del componente (A) es líquida, pero contiene un disolvente orgánico cuando la resina epoxídica del componente (A) no es líquida.

1) Clatrato

El "clatrato" de la presente invención se refiere a un compuesto en el que dos o tres o más moléculas están unidas entre sí por medio de un enlace distinto a un enlace covalente, más preferiblemente un compuesto cristalino en el que dos o tres o más moléculas están unidas entre sí por medio de un enlace distinto a un enlace covalente. Un compuesto incluyente se denomina un compuesto hospedante y un compuesto incluido se denomina un compuesto huésped. Además, el clatrato tal como se utiliza en la presente memoria también comprende sales.

En la presente invención, el compuesto de (b1) es un compuesto hospedante y el compuesto de imidazol y/o DBU de (b2) es un compuesto huésped. Además, el clatrato de la presente invención puede comprender un tercer componente, tal como un disolvente.

La proporción del compuesto de (b1) y el compuesto de imidazol y/o DBU de (b2) no está limitada particularmente siempre que se pueda formar un clatrato. Sin embargo, la cantidad del compuesto de imidazol y/o DBU es preferiblemente de 0,1 a 5,0 moles, más preferiblemente de 0,5 a 4,0 moles, respecto a 1 mol del compuesto de (b1).

Cuando el clatrato de la presente invención contiene un tercer componente, el tercer componente constituye preferiblemente 40% en moles o menos, más preferiblemente 10% en moles o menos, respecto a la cantidad total del clatrato. Particularmente, el clatrato de la presente invención no comprende más preferiblemente un tercer componente.

(Compuesto hospedante)

El compuesto hospedante es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un 4,4',4"-trihidroxitrifetilmetano, isocianurato de tris(2-hidroxietilo), 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona y un derivado de piridina representado por la fórmula (I) anterior.

Además, en el derivado de piridina representado por la fórmula (I) en (b1) que es el compuesto hospedante, R representa un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo sulfo, un grupo acetamida, un grupo hidrazina o un grupo carboxilo. En la presente memoria, el grupo alquilo, el grupo alcoxi, el grupo amino o el grupo acetamida pueden tener un sustituyente. Ejemplos del sustituyente pueden incluir un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo hidroxilo, un grupo arilo y un grupo arilalquilo. Además, el grupo alquilo del sustituyente puede tener un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo.

En la presente memoria, ejemplos del grupo alquilo incluyen grupos alquilo de C₁-C₆, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo i-propilo, un grupo n-butilo, un grupo s-butilo, un grupo i-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo y un grupo n-hexilo.

Ejemplos del grupo alcoxi incluyen grupos alcoxi de C₁-C₆, tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo i-propoxi, un grupo n-butoxi, un grupo s-butoxi, un grupo i-butoxi y un grupo t-butoxi.

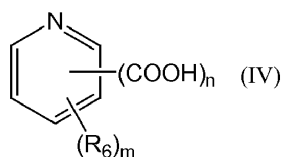
El grupo arilo significa un grupo arilo monocíclico o policíclico. En la presente memoria, el grupo arilo policíclico también incluye grupos parcialmente saturados, además de grupos completamente insaturados. Ejemplos de los mismos incluyen grupos arilo de C₆-C₁₀, tales como un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo azuleno, un grupo indenilo, un grupo indanilo y un grupo tetralinilo.

El grupo arilalquilo es un grupo en el que el grupo arilo y el grupo alquilo anteriores están unidos entre sí. Ejemplos del grupo arilalquilo incluyen grupos arilo de C₆-C₁₀-alquilo de C₁-C₆, tales como un grupo bencilo, un grupo fenetilo, un grupo 3-fenil-n-propilo, un grupo 1-fenil-n-hexilo, un grupo naftalen-1-metilo, un grupo naftalen-2-iletilo, un grupo 1-naftalen-2-il-n-propilo y un grupo inden-1-ilmetilo.

Ejemplos específicos del derivado de piridina representado por la fórmula (I) pueden incluir los siguientes compuestos:

2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina, 2,3-dihidroxipiridina, 2,4-dihidroxipiridina, 2-hidroxi-3-nitropiridina, 2-hidroxi-5-nitropiridina, 3-hidroxi-2-nitropiridina, 4-hidroxi-3-nitropiridina, 2-amino-3-hidroxipiridina, 2-hidroxi-4-metilpiridina, 2-hidroxi-5-metilpiridina, 2-hidroxi-6-metilpiridina, 3-hidroxi-2-metilpiridina, ácido nicotínico, ácido isonicotínico, ácido 2-hidroxinicotínico, ácido 3-hidroxi-2-piridincarboxílico, ácido 6-hidroxinicotínico, ácido 2,6-dihidroxiisonicotínico, 2,6-dimetil-3-hidroxipiridina, 3-hidroxi-6-metil-2-piridinmetanol, ácido 2-hidroxi-6-metilnicotínico, ácido 2-metoxinicotínico, ácido 3-piridinsulfónico, ácido 4-hidroxi-3-piridinsulfónico, 2-aminopiridina, 3-aminopiridina, 4-aminopiridina, 2-hidrazinopiridina, 2-acetamidopiridina, 2-(2-piridilamino)etanol, N-(2-piridil)-β-alanina, 2,5-diaminopiridina, 2,6-diaminopiridina, 3,4-diaminopiridina, ácido 2-aminonicotínico, ácido 4-aminonicotínico, ácido 6-aminonicotínico, ácido 6-metilnicotínico, 2-piridinmetanol, 3-piridinmetanol, 4-piridinmetanol, ácido 2-piridincarboxílico, ácido 2,3-piridincarboxílico, ácido 2,5-piridincarboxílico, ácido 3,4-piridincarboxílico, ácido 3,5-piridincarboxílico, nicotinamida y 2-piridinetanol.

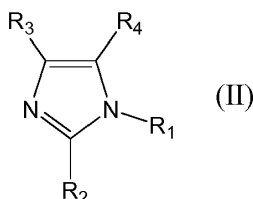
El derivado de piridina representado por la fórmula (I) es particular y preferiblemente un derivado de piridina representado por la fórmula general (IV):



5 en donde R_6 representa un grupo carboxilo o un grupo hidroxilo, m representa un número entero de cualquiera de 0 a 4 y n representa 1 ó 2; y cuando hay una pluralidad de R_6 , los R_6 pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de los mismos pueden incluir ácido 2,3-piridindicarboxílico, ácido 2,6-piridindicarboxílico, ácido 3-hidroxi-2-piridincarboxílico y ácido 2,6-dihidroxiisonicotínico.

10 (Compuesto huésped)

(b2) que es el compuesto huésped, es un compuesto de imidazol representado por la fórmula (II) y/o DBU. No está limitado particularmente al compuesto de imidazol de fórmula (II) siempre que sea un compuesto representado por:



15 en donde R_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_{10} , un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo cianoetilo, y R_2 a R_4 representa cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo nitro, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_{20} , un grupo alquilo de C_1-C_{20} sustituido con un grupo hidroxilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo acilo de C_1-C_{20} .

20 Ejemplos del grupo alquilo de C_1-C_{10} de R_1 incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo ciclopropilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo s-butilo, un grupo t-butilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopropilmetilo, un grupo pentilo, un grupo isopentilo, un grupo 2-metilbutilo, un grupo neopentilo, un grupo 1-etilpropilo, un grupo hexilo, un grupo isohexilo, un grupo 4-metilpentilo, un grupo 3-metilpentilo, un grupo 2-metilpentilo, un grupo 1-metilpentilo, un grupo 3,3-dimetilbutilo, un grupo 2,2-dimetilbutilo, un grupo 1,1-dimetilbutilo, un grupo 1,2-dimetilbutilo, un grupo 1,3-dimetilbutilo, un grupo 2,3-dimetilbutilo, un grupo 1-etilbutilo, un grupo 2-etilbutilo, un grupo octilo, un grupo nonilo y un grupo decilo.

25 Ejemplos del grupo alquilo de C_1-C_{20} de R_2 a R_4 incluyen, además de los mencionados como el grupo alquilo de R_1 , un grupo undecilo, un grupo laurilo, un grupo palmitilo y un grupo estearilo.

Ejemplos del grupo alquilo de C_1-C_{20} sustituido con un grupo hidroxilo en R_2 a R_4 incluyen un grupo hidroximetilo o un grupo hidroxietilo.

30 Ejemplos del grupo acilo de C_1-C_{20} de R_2 a R_4 incluyen un grupo formilo, un grupo acetilo, un grupo propionilo, un grupo butirilo, un grupo isobutirilo, un grupo valerilo, un grupo pivaloilo, un grupo hexanoilo, un grupo octanoilo, un grupo decanoilo, un grupo lauroilo, un grupo miristoilo, un grupo palmitoilo y un grupo estearoilo.

El grupo arilo de R_2 a R_4 significa un grupo arilo monocíclico o policíclico. En la presente memoria, el grupo arilo policíclico también incluye grupos parcialmente saturados, además de grupos completamente insaturados. Ejemplos de los mismos incluyen grupos arilo de C_6-C_{10} , tales como un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo azuleno, un grupo indenilo, un grupo indanilo y un grupo tetralinilo.

35 El grupo arilalquilo de R_2 a R_4 es un grupo en el que el grupo arilo y el grupo alquilo anteriores están unidos entre sí. Ejemplos del grupo arilalquilo incluyen grupos arilo de C_6-C_{10} -alquilo de C_1-C_6 , tales como un grupo bencilo, un grupo fenetilo, un grupo 3-fenil-n-propilo, un grupo 1-fenil-n-hexilo, un grupo naftalen-1-ilmetilo, un grupo naftalen-2-iletilo, un grupo 1-naftalen-2-il-n-propilo y un grupo inden-1-ilmetilo.

Ejemplos específicos del compuesto de imidazol incluyen imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 3-metilimidazol, 4-metilimidazol, 5-metilimidazol, 1-etilimidazol, 2-etilimidazol, 3-etilimidazol, 4-etilimidazol, 5-etilimidazol, 1-n-propilimidazol, 2-n-propilimidazol, 1-isopropilimidazol, 2-isopropilimidazol, 1-n-butilimidazol, 2-n-butilimidazol, 1-isobutilimidazol, 2-isobutilimidazol, 2-undecil-1H-imidazol, 2-heptadecil-1H-imidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1,3-dimetilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 1-fenilimidazol, 2-fenil-1H-imidazol, 4-metil-2-fenil-1H-imidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 2-fenil-4,5-dihidroximetilimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol y 1-cianoetil-2-fenil-4,5-di(2-cianoetoxi)metilimidazol.

Entre estos, se prefiere más un compuesto de imidazol que sea al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-undecilimidazol y 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol.

La combinación del clatrato del compuesto de (b1) y el compuesto de imidazol y/o DBU de (b2) descritos anteriormente no está limitada particularmente siempre que esté en el intervalo anterior.

(Método para producir clatrato)

En un método para producir un clatrato, se puede obtener un clatrato mezclando directamente, o mezclando en un disolvente, el compuesto de (b1) y el compuesto de imidazol y/o DBU de (b2).

Cuando se utiliza un disolvente, se puede obtener un clatrato añadiendo el compuesto hospedante y el compuesto huésped anteriores al disolvente, sometiendo a continuación la mezcla a un tratamiento de calentamiento o calentando hasta un tratamiento de reflujo, mientras se agita la mezcla según se requiera, y precipitando después el clatrato.

Además, cuando el compuesto de imidazol y/o DBU de (b2) es una sustancia que tiene un punto de ebullición bajo o una sustancia que tiene una presión de vapor alta, el clatrato deseado se puede obtener dejando que el vapor de estas sustancias actúe sobre el compuesto de (b1). Además, también se puede obtener un clatrato que consista en múltiples componentes, tres o más componentes, haciendo reaccionar dos o más tipos de compuestos de (b2) con el compuesto de (b1). Además, el clatrato deseado también se puede obtener produciendo en primer lugar un clatrato del compuesto de (b1) y un compuesto de (b2), y haciendo reaccionar este clatrato con otro compuesto de (b2) por el método descrito anteriormente.

La estructura del clatrato obtenido se puede confirmar por análisis térmico (TG y DTA), un espectro de absorción infrarroja (IR), un patrón de difracción de rayos X, un espectro de NMR en estado sólido y similares. Además, la composición del clatrato se puede confirmar por análisis térmico, un espectro de ¹H-NMR, cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC), análisis elemental y similares.

2) Composición de resina epoxídica curable líquida

La composición de resina epoxídica curable líquida de la presente invención se caracteriza porque contiene el clatrato que es el componente (B). La composición incluye una composición de tipo disolvente que contiene un disolvente orgánico y una composición de tipo líquido que contiene una resina epoxídica líquida como resina base.

En una composición de resina epoxídica curable líquida de un componente, el agente de curado en el disolvente orgánico o en la resina epoxídica líquida como base y los grupos epoxi de la resina epoxídica están en contacto directo entre sí incluso a baja temperatura y, por tanto, es extremadamente probable que se produzca una reacción de reticulación y, por tanto, empeore su estabilidad en el almacenamiento. Incluso si se utiliza un clatrato, la estabilidad en el almacenamiento de la composición se ve afectada cuando se libera en el disolvente orgánico o en la resina epoxídica líquida una gran cantidad de agente de curado o de acelerador de curado, que es el componente huésped. Además, durante el curado, tal como después de la aplicación, el compuesto huésped, tal como imidazol, se libera del clatrato por calentamiento, y se inicia la reacción de curado de la resina epoxídica y, en este caso, se desea que el compuesto huésped se libere rápidamente a una temperatura adecuada y la reacción de curado transcurra rápidamente. La composición de la presente invención, incluso una composición de resina epoxídica líquida de un componente, tiene excelentes propiedades tanto de estabilidad en el almacenamiento como de curado. Particularmente, se obtiene una composición que tiene propiedades especialmente excelentes de estabilidad en el almacenamiento y de curado y proporciona un producto curado que tiene propiedades especialmente excelentes, particularmente, resistencia especialmente excelente, utilizando como el clatrato el componente (B) de la composición de la presente invención, un clatrato en el cual cuando se disuelve el clatrato en metiletilcetona para saturación (25°C), la concentración del compuesto huésped, el componente (b2), en la metiletilcetona es 5000 ppm o menos, preferiblemente 1000 ppm o menos, más preferiblemente 500 ppm o menos, más preferiblemente 100 ppm o menos, y particularmente 10 ppm o menos. En la presente memoria, la metiletilcetona es un disolvente preferido para una composición de resina epoxídica basada en un disolvente orgánico que disuelve bien la resina epoxídica y tiene también excelentes propiedades de aplicación y secado.

Por estas razones, el componente (B) es más preferiblemente un clatrato en el que (b2) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, y DBU.

(Componente (A): Resina epoxídica)

- 5 Como resina epoxídica del componente (A), se pueden usar diversos compuestos poliepoxídicos conocidos convencionalmente. Ejemplos de los mismos pueden incluir compuestos de éter glicídico aromático, tales como éter diglicídico de bis(4-hidroxifenil)propano, éter diglicídico de bis(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)propano, éter diglicídico de bis(4-hidroxifenil)etano, éter diglicídico de bis(4-hidroxifenil)metano, éter diglicídico de resorcinol, éter triglicídico de floriglucinol, éter triglicídico de trihidroxifenilo, tetraglicídilbenzofenona, éter tetraglicídico de bisresorcinol, éter diglicídico de tetrametilbisfenol A, éter diglicídico de bisfenol C, éter diglicídico de bisfenolhexafluoropropano, 1,3-bis[1-(2,3-epoxipropoxi)-1-trifluorometil-2,2,2-trifluoroetil]benceno, 1,4-bis[1-(2,3-epoxipropoxi)-1-trifluorometil-2,2,2-trifluoroetil]benceno, 4,4'-bis(2,3-epoxipropoxi)octafluorobifenilo y compuestos bisepoxídicos de tipo fenol novolaca, compuestos poliepoxídicos alicíclicos, tales como acetales diepoxídicos alicíclicos, adipatos diepoxídicos alicíclicos, carboxilatos diepoxídicos alicíclicos y dióxido de vinilciclohexeno, compuestos de ésteres glicídicos, tales como ftalato de diglicídilo, tetrahidroftalato de diglicídilo, hexahidroftalato de diglicídilo, ftalato de dimetilglicídilo, hexahidroftalato de dimetilglicídilo, p-oxibenzoato de diglicídilo, ciclopentano-1,3-dicarboxilato de diglicídilo y ésteres glicídicos de ácidos dímeros, compuestos de glicidilamina, tales como diglicidilnilina, diglicidiltoluidina, triglicidilaminofenol, tetraglicidildiaminodifenilmetano y diglicidiltribromoanilina, y compuestos epoxídicos heterocíclicos, tales como diglicidilhidantoína, glicidilglicidioxalquilhidantoína e isocianurato de triglicídilo.

- 20 Ejemplos de la resina epoxídica líquida pueden incluir compuestos epoxídicos de tipo polialquilen-éter, tales como (poli)etilenglicol-diglicidil-éter, (poli)propilenglicol-diglicidil-éter y trimetilopropano-triglicidil-éter, compuestos epoxídicos de tipo ésteres glicídicos, tales como ésteres diglicídicos de ácidos dímeros, ftalato de diglicídilo y tetrahidroftalato de diglicídilo, y homopolímeros de (met)acrilato de glicídilo, alil-glicidil-éter o similares, o copolímeros de los monómeros y otros monómeros no saturados blandos. Los monómeros insaturados blandos son tales que sus homopolímeros tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 60°C. Ejemplos de monómeros insaturados blandos pueden incluir acrilato de metilo, acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de laurilo.

- 25 (Componente (C): Disolvente orgánico)
- 30 El disolvente utilizado en el tipo de disolvente orgánico es uno que sea un buen disolvente para la resina epoxídica. Ejemplos del disolvente incluyen alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol y butanol, éteres, tales como 2-metoxietanol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol y éter monobutílico de dietilenglicol, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, 2-pentanona, 2-hexanona, metilisobutilcetona, isoforona y ciclohexanona, ésteres, tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, acetato de éter monoetílico de etilenglicol, acetato de éter monometílico de propilenglicol y acetato de éter monoetílico de dietilenglicol, compuestos aromáticos, tales como tolueno y xileno, y disolventes mixtos de dos o más de ellos.

- 35 Particularmente, se pueden usar preferiblemente en la composición de la presente invención disolventes polares, tales como cetonas y ésteres, que tengan buenas propiedades de solubilidad de la resina epoxídica.

- 40 (Agente de curado o acelerador de curado)
- En la composición de resina epoxídica curable líquida de la presente invención, el clatrato del componente (B) se usa como un agente de curado o un acelerador de curado, como se ha descrito anteriormente. Después de la aplicación de la composición de resina epoxídica curable de la presente invención, el componente huésped que es un agente de curado o un acelerador de curado, se libera rápidamente del componente hospedante por calentamiento y el agente de curado liberado y la resina base experimentan una reacción de reticulación, o el acelerador de curado liberado actúa como un catalizador de curado para un agente de curado y la resina base, y por tanto, se puede formar un revestimiento curado. La temperatura a la que se libera el agente de curado o el acelerador de curado es diferente dependiendo del tipo del componente huésped del agente de curado o del catalizador y de la proporción en la mezcla del componente huésped y del componente hospedante y, por tanto, se puede seleccionar determinando apropiadamente las condiciones adecuadas.

- 45 Cuando el componente (B) es un agente de curado, la composición de resina epoxídica curable líquida de la presente invención puede comprender además un acelerador de curado. Cuando el componente (B) es un acelerador de curado, la composición de resina epoxídica curable líquida de la presente invención puede comprender además un agente de curado.

- 50 El agente de curado que puede estar contenido, distinto del componente (B), no está limitado particularmente, siempre que sea un compuesto que reaccione con los grupos epoxi en la resina epoxídica para curar la resina epoxídica. Igualmente, el acelerador de curado que puede estar contenido, distinto del componente (B), no está

limitado particularmente, siempre que sea un compuesto que promueva la reacción de curado anterior. Como dicho agente de curado o acelerador de curado, se puede seleccionar cualquiera de los comúnmente usados como agentes de curado o aceleradores de curado convencionales para resinas epoxídicas. Ejemplos de ellos incluyen compuestos de amina, tales como aminas alifáticas, aminas alicíclicas y heterocíclicas, aminas aromáticas y aminas

5 modificadas, compuestos de imidazol, compuestos de imidazolina, compuestos de amida, compuestos de éster, compuestos de fenol, compuestos de alcohol, compuestos de tiol, compuestos de éter, compuestos de tioéter, compuestos de urea, compuestos de tiourea, compuestos de ácido de Lewis, compuestos de fósforo, compuestos de anhídrido de ácido, compuestos de sal de onio y complejos activos de compuesto de silicio-aluminio.

Ejemplos específicos del agente de curado o del acelerador de curado incluyen los siguientes compuestos.

10 Ejemplos de las aminas alifáticas incluyen etilendiamina, trimetilendiamina, trietilendiamina, tetrametilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilendiamina, dimetilaminopropilamina, dietilaminopropilamina, trimetilhexametilendiamina, pentanodiamina, bis(2-dimetilaminoetil)-éter, pentametildietilentriamina, alquil-t-monoamina, 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano(trietilendiamina), N,N,N',N'-tetrametilhexametilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilpropilendiamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N-

15 dimetilciclohexilamina, dibutilaminopropilamina, dimetilaminoetoxietoxietanol, trietanolamina y dimetilaminohexanol.

Ejemplos de las aminas alicíclicas y heterocíclicas incluyen piperidina, piperazina, mentanodiamina, isoforonodiamina, metilmorfolina, etilmorfolina, N,N,N"-tris(dimetilaminopropil)hexahidro-s-triazina, un aducto de 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxiespiro(5,5)undecano, N-aminoetilpiperazina, trimetilaminoetilpiperazina, bis(4-aminociclohexil)metano, N,N'-dimetilpiperazina y 1,8-diazabicyclo[4.5.0]undeceno-7.

20 Ejemplos de las aminas aromáticas incluyen o-fenilendiamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, diaminodifenilmetano, diaminodifenilsulfona, bencilmetilamina, dimetilbencilamina, m-xilenodiamina, piridina, picolina y α -metilbencilmetilamina.

Ejemplos de las aminas modificadas incluyen poliaminas de adición de compuestos epoxídicos, poliaminas de adición de Michael, poliaminas de adición de Mannich, poliaminas de adición de tiourea, poliaminas bloqueadas con cetonas, diciandiamida, guanidina, hidrazidas de ácidos orgánicos, diaminomaleonitrilo, aminimidias, un complejo de trifluoruro de boro-piperidina y un complejo de trifluoruro de boro-monoetilamina.

Ejemplos de los compuestos de imidazol incluyen imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 3-metilimidazol, 4-metilimidazol, 5-metilimidazol, 1-etilimidazol, 2-etilimidazol, 3-etilimidazol, 4-etilimidazol, 5-etilimidazol, 1-n-propilimidazol, 2-n-propilimidazol, 1-isopropilimidazol, 2-isopropilimidazol, 1-n-butimidazol, 2-n-butimidazol, 1-

30 isobutilimidazol, 2-isobutilimidazol, 2-undecil-1H-imidazol, 2-heptadecil-1H-imidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1,3-dimetilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 1-fenilimidazol, 2-fenil-1H-imidazol, 4-metil-2-fenil-1H-imidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, un aducto de ácido isocianúrico y 2-fenilimidazol, un aducto de ácido isocianúrico y 2-metilimidazol, 2-fenil-4,5-dihidroximetilimidazol, 2-

35 fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol, 1-cianoetil-2-fenil-4,5-di(2-cianoetoxi)metilimidazol, cloruro de 1-dodecil-2-metil-3-bencilimidazol e hidrocloreto de 1-bencil-2-fenilimidazol.

Ejemplos de los compuestos de imidazolina incluyen 2-metilimidazolina y 2-fenilimidazolina.

Ejemplos de los compuestos de amida incluyen poliamidas obtenidas por condensación de ácidos dímeros y poliaminas.

40 Ejemplos de los compuestos de éster incluyen compuestos carbonílicos activos, tales como ésteres arílicos y tioarílicos de ácidos carboxílicos.

Para los compuestos de fenol, los compuestos de alcohol, los compuestos de tiol, los compuestos de éter, y los compuestos de tioéter, los ejemplos de agentes de curado de resinas fenólicas incluyen resinas fenólicas de tipo aralquilo, tales como resinas de fenol-aralquilo y resinas de naftol-aralquilo, resinas fenólicas tipo novolaca, tales

45 como resinas fenol-novolacas y resinas cresol-novolacas, resinas modificadas de las mismas, por ejemplo resinas fenólicas de tipo novolaca epoxidizadas o butiladas, resinas fenólicas modificadas con dicitlopentadieno, resinas fenólicas modificadas con paraxileno, resinas fenólicas de tipo trifenolalcano y resinas fenólicas polifuncionales. Además, los ejemplos de los compuestos anteriores incluyen poliol, polimercaptano, polisulfuro, 2-(dimetilaminometil)fenol, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y el hidrocloreto de tri-2-etilhexilo de 2,4,6-

50 tris(dimetilaminometil)fenol.

Ejemplos de los compuestos de urea, los compuestos de tiourea y los compuestos de ácido de Lewis incluyen urea butilada, melamina butilada, tiourea butilada y trifluoruro de boro.

Ejemplos de compuestos de fósforo incluyen compuestos orgánicos de fosfina, por ejemplo, fosfinas primarias, tales como alquifosfinas, tales como etilfosfina y butilfosfina, y fenilfosfina; fosfinas secundarias, tales como

dialquifosfinas, tales como dimetilfosfina y dipropilfosfina, difenilfosfina y metiletilfosfina; y fosfinas terciarias, tales como trimetilfosfina, trietilfosfina y trifenilfosfina.

5 Ejemplos de los compuestos de anhídrido de ácido incluyen anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido metilendometilentetrahidroftálico, anhídrido maleico, anhídrido tetrametilenmaléico, anhídrido trimelítico, anhídrido cloréndico, anhídrido piromelítico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido benzofenonatetracarboxílico, bis(anhidrotrimelitato) de etilenglicol, tris(anhidrotrimelitato) de glicerol, anhídrido metilciclohexenotetracarboxílico y anhídrido poliazelaico.

10 Ejemplos de los compuestos de sal de onio y los complejos activos de compuesto de silicio-aluminio incluyen sales de arildiazonio, sales de diarylodonio, sales de triarilsulfonio, un complejo de trifenilsilanol-aluminio, un complejo de trifenilmetoxisilano-aluminio, un complejo de peróxido de sililo-aluminio y un complejo de trifenilsilanol-tris(salicilaldehidato)aluminio.

15 Particularmente, los compuestos de amina, compuestos de imidazol y compuestos de fenol se usan preferiblemente como el agente de curado o acelerador de curado anterior. Entre los compuestos de fenol, se usan más preferiblemente agentes de curado de resinas fenólicas.

20 La cantidad de clatrato utilizado puede ser similar a la cantidad de un agente de curado o acelerador de curado usual utilizado, y es diferente dependiendo del método de curado. En el caso de un agente de curado de tipo de adición que reacciona con grupos epoxi y por tanto las moléculas del agente de curado son siempre incorporadas en la resina curada, el clatrato se usa generalmente de manera que el compuesto de imidazol incluido (el agente de curado y/o el acelerador de curado) sea aproximadamente 0,1 a 1,0 moles respecto a 1 mol de grupos epoxi, aunque también depende de las propiedades requeridas de la resina. En el caso de un agente de curado del tipo de polimerización o un agente de curado del tipo de fotoiniciación que induce catalíticamente la apertura de anillo de los grupos epoxi, sin haber sido incorporadas a la resina las moléculas del agente de curado, para provocar una reacción de polimerización por adición entre oligómeros, en el caso de usar como acelerador de curado, y similares, es suficiente 1,0 mol o menos del clatrato respecto a 1 mol de grupos epoxi. Se puede usar uno de estos clatratos, o se pueden mezclar y usar dos o más de estos clatratos.

25 El diámetro medio de partículas D_{50} del clatrato no está limitado particularmente, y está generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 80 μm , preferiblemente alrededor de 0,01 a 30 μm .

(Otros Aditivos)

30 Se pueden añadir otros aditivos a la composición de resina epoxídica de la presente invención, según se desee. Ejemplos de otros aditivos incluyen agentes de acoplamiento de silano, tales como viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltriethoxisilano, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, γ -metacriloxipropiltriethoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano, N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltriethoxisilano, N-fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil- γ -aminopropiltriethoxisilano, γ -mercaptopropiltrimetoxisilano y γ -mercaptopropiltriethoxisilano; cargas, tales como bicarbonato de calcio, carbonato de calcio ligero, sílice natural, sílice sintética, sílice fundida, caolín, arcilla, óxido de titanio, sulfato de bario, óxido de zinc, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, talco, mica, wollastonita, titanato de potasio, borato de aluminio, sepiolita y xonotlita; modificadores de elastómeros, tales como los NBR, polibutadienos, cauchos de cloropreno, siliconas, NBR reticulados, BR reticulados, acrílicos, acrílicos de núcleo-envolvente, cauchos de uretano, elastómeros de poliéster, NBR líquidos que contienen grupos funcionales, polibutadienos líquidos, poliésteres líquidos, polisulfuros líquidos, siliconas modificadas y prepolímeros de uretano;

45 retardantes de la llama, tales como hexabromociclododecano, bis(dibromopropil)tetrabromobisfenol A, isocianurato de tris(dibromopropilo), fosfato de tris(tribromoneopentilo), óxido de decabromodifenilo, bis(pentabromo)feniletano, tris(tribromofenoxi)triazina, etilenbistetrabromoftalimida, polibromofenilindano, poliestireno bromado, policarbonato de tetrabromobisfenol A, óxido de fenilen-etileno bromado, acrilato de polipentabromobencilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixinilo, difenil-fosfato de cresilo, difenil-fosfato de xililo, bis(di-2,6-xilenil)fosfato de cresilo, difenilfosfato de 2-etilhexilo, bis(difenil)fosfato de resorcinol, bis(difenil)fosfato de bisfenol A, bis(dicresil)fosfato de bisfenol A, bis(di-2,6-xilenil)fosfato de resorcinol, fosfato de tris(cloroetilo), fosfato de tris(cloropropilo), fosfato de tris(dicloropropilo), fosfato de tris(tribromopropilo), fosfonato de dietil-N,N-bis(2-hidroxiethyl)aminometilo, hidróxido de aluminio tratado con anión oxalato, hidróxido de aluminio tratado con nitrato, hidróxido de aluminio tratado con agua caliente a alta temperatura, compuestos de metal hidratado tratado en la superficie con ácido estánnico, hidróxido de magnesio tratado en la superficie con compuesto de níquel, hidróxido de magnesio tratado en la superficie con polímero de silicona, flogopita, compuestos de metal hidratados de múltiples capas tratados en la superficie e hidróxido de magnesio tratado con polímero; plásticos para ingeniería, tales como polietileno de alta densidad, polipropileno, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), nilón 6,6, poliacetal, polietersulfona, polieterimida, poli(tereftalato de butileno), polieteretercetona, policarbonato y polisulfona; plastificantes; diluyentes, tales como éter glicidílico de n-butilo, éter glicidílico de fenilo, óxido de estireno, éter glicidílico de t-butilfenilo, diepóxido de dicitlopentadieno, fenol, cresol y t-butilfenol; extendedores; agentes reforzantes; colorantes; agentes

espesantes; y agentes de liberación, tales como ácidos grasos superiores, ésteres de ácidos grasos superiores, por ejemplo, cera de carnauba y cera de polietileno. La cantidad de estos aditivos mezclados no está limitada particularmente y se puede determinar apropiadamente dentro de los límites en los que se obtiene el efecto de la presente invención.

- 5 Además, la composición de resina epoxídica de la presente invención puede contener, además de la resina epoxídica, otras resinas. Ejemplos de otras resinas incluyen resinas de poliéster, resinas acrílicas, resinas de silicio y resinas de poliuretano.

- 10 Cuando se usa la composición de resina epoxídica de la presente invención en una pintura a base de disolvente orgánico, se puede mezclar según se requiera una carga, un pigmento, un colorante, un agente ajustador de la fluidez, un agente antideslizante y el revestimiento se puede realizar por un método de revestimiento, tal como revestimiento por pulverización, revestimiento con brocha, revestimiento con rodillo o revestimiento por flujo. El espesor de la película es de 1 a 300 μm , preferiblemente de 10 a 100 μm . Se pueden usar apropiadamente como sustrato hormigón, madera, papel, plástico, metal o similares.

Ejemplos

- 15 A continuación se mostrarán ejemplos, pero de ningún modo la presente invención está restringida a estos Ejemplos.

Preparación de clatratos

[Ejemplo de referencia 1]. Casos en los que el compuesto de (b1) era un ácido carboxílico aromático (no de acuerdo con la invención)

- 20 Se añadieron a un matraz de tres bocas moles iguales de un compuesto de ácido carboxílico de (b1) y un compuesto de imidazol de (b2) en la siguiente Tabla 1, y un disolvente y se agitó. A continuación, el líquido mezclado se calentó a reflujo. Después de completarse, el líquido mezclado se dejó reposar durante la noche. El líquido mezclado dejado en reposo durante una noche se filtró, seguido por secado a vacío, para obtener un clatrato (muestras de catalizador N° 1 a 19).

- 25 Los resultados se muestran en la Tabla 1. La inclusión fue confirmada por $^1\text{H-NMR}$, TG-DTA y XRD.

(Ensayo)

Además se muestra en la Tabla 1 la concentración de imidazol disuelto en metiletilcetona (MEK).

La concentración disuelta se midió como sigue.

- 30 Se añadió una cantidad adecuada de una muestra a 4 mL de MEK y la mezcla se agitó a 25°C. Se añadió la muestra hasta que ya no se disolvió. El líquido de muestra se filtró por un filtro de 0,2 μm , y la concentración de imidazol (mg/L) en la solución se obtuvo por HPLC. (Columna de análisis: Finepak SIL C18S fabricada por JASCO Corporation, fase móvil: solución acuosa de fosfato de sodio/metanol = 60/40, solución acuosa de carbonato de amonio/metanol = 60/40 para la Comparación 4: Columna de análisis: Capcell Pak AQ fabricada por Shiseido Company Limited, Fase móvil: solución acuosa de fosfato de sodio/metanol = 60/40 para la muestra 3)

- 35 [Tabla 1]

Número de la muestra de catalizador	Compuesto de (b1)	Compuesto de (b2)	Relación de inclusión (H/H)	Concentración de imidazol, ppm
1	Ácido 5-hidroxiisoftálico	2MZ	1/1	100,43
2	Ácido 5-t-butylisoftálico	2MZ	1/1	467,17
3	Ácido 5-nitroisoftálico	2MZ	1/2	15,58
4	Ácido trimésico	2MZ	1/1	1,33
Comparación 1	-	2MZ	-	43372,45
Comparación 2	TEP	2MZ	1/2	6519,13

Número de la muestra de catalizador	Compuesto de (b1)	Compuesto de (b2)	Relación de inclusión (H/H)	Concentración de imidazol, ppm
5	Ácido 3,5-dihidroxibenzoico	2E4MZ	1/1	749,57
6	Ácido 5-hidroxiisoftálico	2E4MZ	1/1	34,90
7	Ácido 5-t-butilisoftálico	2E4MZ	1/1	57,81
8	Ácido 5-nitroisoftálico	2E4MZ	1/1	30,16
9	Ácido trimelítico	2E4MZ	1/1	52,58
10	Ácido trimésico	2E4MZ	1/1	7,59
11	Ácido piromelítico	2E4MZ	1/2	1,11
12	Ácido 2,6-naftalendicarboxílico	2E4MZ	1/1	437,31
13	Ácido 1,4-naftalendicarboxílico	2E4MZ	1/1	9,54
14	Ácido 3,5-dihidroxi-2-naftoico	2E4MZ	1/1	811,16
15	Ácido 3,7-dihidroxi-2-naftoico	2E4MZ	1/1	2730,92
16	Ácido 4,4'-benzofenonadicarboxílico	2E4MZ	2/3	198,64
Comparación 3	-	2E4MZ	-	638662,5
Comparación 4	TEP	2E4MZ	1/2	2967,04
17	Ácido 5-hidroxiisoftálico	2P4MHZ	1/1	8,10
18	Ácido 5-t-butilisoftálico	2P4MHZ	1/1	8,05
19	Ácido 5-nitroisoftálico	2P4MHZ	1/1	0,02
H/H: hospedante /huésped 2MZ: 2-metilimidazol 2E4MZ: 2-etil-4-metilimidazol 2P4MHZ: 2-fenil-4-metil-5-hidroximetilimidazol TEP: 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano				

[Ejemplo de referencia 2] (No de acuerdo con la invención)

Ejemplos en los que el compuesto de (b1) era un ácido carboxílico alifático polivalente

[Ejemplo de referencia 2-1]

- 5 Se mezclaron ácido fumárico (17,41 g, 150 mmol) y 2-metilimidazol (2MZ 12,32 g, 150 mmol) en 150 mL de metanol. La mezcla se agitó y se calentó a reflujo. A continuación, se detuvo el calentamiento para enfriar. La mezcla se dejó enfriar durante la noche a temperatura ambiente, y luego, los cristales precipitados se filtraron y se secaron a vacío. Se confirmó por ¹H-NMR, TG-DTA y XRD que el clatrato de ácido fumárico-2MZ obtenido era un clatrato que tenía una relación de inclusión de 1:1 (muestra de catalizador N° 20). Las muestras de catalizador N° 22 a 25 y 29 a 31 se sintetizaron por un método similar. La muestra de catalizador N° 27 se sintetizó por un método
- 10

similar, excepto que se usó acetato de etilo en lugar de metanol. Las muestras de catalizador N° 21, 26, 28, 33 y 35 a 40 se sintetizaron por un método similar, excepto que se usó acetona en lugar de metanol. Además, la muestra de catalizador N° 35 se sintetizó de forma similar con un disolvente mixto de 100 mL de acetona y 10 mL de metanol. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

5 [Ejemplo de referencia 2-2]

Se dispersó ácido adípico (21,92 g, 150 mmol) en 150 mL de acetona y se añadió gota a gota una solución de 2E4MZ (16,52 g, 150 mmol) en 75 mL de acetona. Después de la terminación el goteo, la mezcla se agitó durante 3 horas, mientras que se calentaba a reflujo. A continuación, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, y los cristales precipitados se filtraron y se secaron a vacío. Se confirmó por ¹H-NMR, TG-DTA y XRD que el clatrato de ácido adípico-2E4MZ obtenido era un clatrato que tenía una relación de inclusión de 1:1 (muestra de catalizador N° 32). Las muestras de catalizador N° 29 y 31 se sintetizaron de forma similar, cambiando la acetona por metanol. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

N° de la muestra de catalizador	Compuesto de (b1)	Compuesto de (b2)	Relación de inclusión (H/H)
20	Ácido fumárico	2MZ	1/1
21	Ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico	2MZ	1/1
22	Ácido trans-1,4-ciclohexanodicarboxílico	2MZ	1/1
23	Ácido succínico	2MZ	1/1
24	Ácido malónico	2MZ	1/1
25	Ácido tartárico	2MZ	1/1
26	Ácido maleico	2MZ	1/1
27	Ácido málico	2MZ	1/1
28	Acido adípico	2MZ	1/1
29	Ácido trans-1,4-ciclohexanodicarboxílico	2E4MZ	1/1
30	Ácido succínico	2E4MZ	1/1
31	Ácido tartárico	2E4MZ	1/1
32	Acido adípico	2E4MZ	1/1
33	Ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico	2P4MHZ	1/1
34	Ácido malónico	2P4MH	1/1
35	Ácido maleico	2P4MH	1/1
36	Ácido cítrico	2P4MH	1/1
37	Ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico	DBU	1/1
38	Ácido trans-1,4-ciclohexanodicarboxílico	DBU	1/1

Nº de la muestra de catalizador	Compuesto de (b1)	Compuesto de (b2)	Relación de inclusión (H/H)
39	Ácido tartárico	DBU	1/1
40	Acido adípico	DBU	1/1
DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7			

(Ensayo)

5 Para los clatratos de las muestras de catalizador Nº 20, 21, 22, 25 y 28, la concentración de imidazol disuelto en metiletilcetona (MEK) se muestra en la Tabla 3. De acuerdo con esto, se observa que los clatratos de la presente invención tienen menor concentración comparados con los casos de TEP y sin inclusión, y se prefieren para una composición de resina epoxídica de un componente para la que se requiere estabilidad en el almacenamiento.

La concentración disuelta se midió como sigue.

10 Se añadió una cantidad adecuada de una muestra a 4 mL de MEK y la mezcla se agitó a 25°C. Se añadió la muestra hasta que ya no se disolvió. El líquido de muestra se filtró por un filtro de 0,2 µm, y la concentración de imidazol (mg/L) en la solución se obtuvo por HPLC. (Columna de análisis: Finepak SIL C18S fabricada por JASCO Corporation, fase móvil: solución acuosa de fosfato sódico/metanol = 60/40)

Los resultados se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 3]

Número de la muestra de catalizador	Compuesto de (b1)	Compuesto de (b2)	Concentración de imidazol, (ppm)	Contenido de imidazol, (%)
20	Ácido fumárico	2MZ	1,67	41,4
21	Ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico	2MZ	598,97	32,3
22	Ácido trans-1,4-ciclohexanodicarboxílico	2MZ	59,55	32,3
25	Ácido tartárico	2MZ	0,32	35,4
28	Acido adípico	2MZ	1024,71	36,0
Comparación	TEP	2MZ	6519,13	29,2
Comparación	-	2MZ	43372,45	100

15 [Ejemplo de referencia 3]. Ejemplos en los que el compuesto de (b1) era un derivado de piridina

[Ejemplo de referencia 3-1]

20 Se mezclaron ácido 2,3-piridindicarboxílico (4 g, 23,9 mmol) y 2-metilimidazol (2MZ 1,96 g, 23,9 mmol) en 30 mL de una solución de acetato de etilo. La mezcla se agitó y se calentó a reflujo. A continuación, se detuvo el calentamiento para enfriar. La mezcla se dejó enfriar durante la noche a temperatura ambiente, y luego, los cristales precipitados se filtraron y se secaron a vacío. Se confirmó por ¹H-NMR, TG-DTA y XRD, que el clatrato de ácido 2,3-piridindicarboxílico -2MZ obtenido era un clatrato que tenía una relación de inclusión de 1:1 (muestra de catalizador Nº 41).

Los compuestos de los Ejemplos 41 a 45, 49, 52, 53 y 54 a 60 se sintetizaron por un método similar. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

[Ejemplo de referencia 3-2]

5 Los compuestos de Ejemplos 50 y 51 se sintetizaron por un método similar al método de síntesis 1, excepto que se usó metanol para el disolvente, en lugar de acetato de etilo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

[Ejemplo de referencia 3-3]

10 Se añadió una cantidad adecuada de acetona al ácido 2,6-piridindicarboxílico (12,06 g, 72,2 mmol) y 2-etil-4-metilimidazol (2E4MZ 3,96 g, 35,9 mmol), y la mezcla se mezcló en un mortero. El polvo obtenido por la volatilización de la acetona se secó a vacío. Se confirmó por ¹H-NMR, TG-DTA y XRD, que el clatrato de ácido 2,6-piridindicarboxílico-2E4MZ obtenido era un clatrato que tenía una relación de inclusión de 2:1 (muestra de catalizador N° 46).

La muestra de catalizador N° 47 se sintetizó por un método similar. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

[Ejemplo de referencia 3-4]

15 Se dispersó 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano (TEP: 66,67 g, 167 mmol) en 1600 mL de acetato de etilo y la dispersión se calentó a reflujo. Se gota a gota bajo reflujo una solución de DBU (25,42 g, 167 mmol) en acetato de etilo. Después de completarse el goteo, la mezcla se agitó a reflujo durante 3 horas. A continuación, la mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente, y los cristales precipitados se filtraron y se secaron a vacío a 80°C. Se confirmó por ¹H-NMR, TG-DTA y XRD que el clatrato de TEP-DBU obtenido era un clatrato que tenía una relación de inclusión de 1:1. La muestra de catalizador N° 48 se sintetizó de forma similar, excepto que el acetato de etilo se cambió por metanol. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 4]

Número de la muestra de catalizador	Compuesto de (b1)	Compuesto de (b2)	Relación de inclusión (H/ H)
41	Ácido 2,3-piridindicarboxílico	2MZ	1/1
42	Ácido 2,6-piridindicarboxílico	2MZ	1/1
43	Ácido 3-hidroxi-2-piridincarboxílico	2MZ	1/1
44	Ácido 2,6-dihidroxiisonicotínico	2MZ	2/1
45	Ácido 2,3-piridindicarboxílico	2E4MZ	2/1
46	Ácido 2,6-piridindicarboxílico	2E4MZ	2/1
47	Ácido 3-hidroxi-2-piridincarboxílico	2E4MZ	2/1
48	Ácido 2,6-dihidroxiisonicotínico	2E4MZ	2/1
49	Ácido 2,3-piridindicarboxílico	2P4MHZ	1/1
50	Ácido 2,6-piridindicarboxílico	2P4MHZ	1/1
51	Ácido 3-hidroxi-2-piridincarboxílico	2P4MH	2/1
52	Ácido 2,6-dihidroxiisonicotínico	2P4MHZ	1/1
53	Ácido 2,3-piridindicarboxílico	C11Im	1/1

Número de la muestra de catalizador	Compuesto de (b1)	Compuesto de (b2)	Relación de inclusión (H/ H)
54	Ácido 2,6- piridindicarboxílico	C11Im	1/1
55	Ácido 3-hidroxi-2-piridincarboxílico	C11Im	2/1
56	Ácido 2,6-dihidroxiisonicotínico	C11Im	1/1
57	Ácido 2,3-piridindicarboxílico	DBU	1/1
58	Ácido 2,6-piridindicarboxílico	DBU	1/1
59	Ácido 3-hidroxi-2-piridincarboxílico	DBU	1/1
60	Ácido 2,6-dihidroxiisonicotínico	DBU	3/2
C11Im: 2-undecilimidazol			

(Ensayo)

5 Para los clatratos de la muestra de catalizador N° 42 y la muestra de catalizador N° 44, la concentración de imidazol disuelto en metiletilcetona (MEK) se muestra en la Tabla 5. De acuerdo con esto, se observa que los clatratos de la presente invención tienen una concentración extremadamente menor, en comparación con los casos de TEP y sin inclusión, y son preferidos para una composición de resina epoxídica de un componente para la que se requiere estabilidad en el almacenamiento.

La concentración disuelta se midió como sigue.

10 Se añadió una cantidad adecuada de una muestra a 4 mL de MEK y la mezcla se agitó a 25°C. Se añadió la muestra hasta que ya no se disolvió. El líquido de muestra se filtró por un filtro de 0,2 µm, y la concentración de imidazol (mg/L) en la solución se obtuvo por HPLC. (Columna de análisis: Finepak SIL C18S fabricada por JASCO Corporation, fase móvil: solución acuosa de fosfato sódico/metanol = 60/40).

[Tabla 5]

Número de la muestra de catalizador	Compuesto de (b1)	Compuesto de (b2)	Concentración de imidazol (ppm)	Contenido de imidazol (%)
42	Ácido 2,6-piridindicarboxílico	2MZ	7,50	32,9
44	Ácido 2,6-dihidroxiisonicotínico	2MZ	1,13	20,9
Comparación	TEP	2MZ	6519,13	29,2
Comparación	-	2MZ	43372,45	100

15 [Ejemplo de referencia 4]. Ejemplos en los que el compuesto de (b2) era 4,4',4"-trihidroxitrifetilmetano, isocianurato de tris(2-hidroxietilo) o 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona

[Ejemplo de referencia 4-1]

20 Se mezclaron 4,4',4"-trihidroxitrifetilmetano (4 g, 13,7 mmol) y 2-metilimidazol (2MZ 1,12 g, 13,7 mmol) en 30 mL de una solución de acetato de etilo. La mezcla se agitó y se calentó a reflujo. A continuación, se detuvo el calentamiento para enfriar. La mezcla se dejó enfriar durante la noche hasta la temperatura ambiente, y luego, los

crisales precipitados se filtraron y se secaron a vacío. Se confirmó por $^1\text{H-NMR}$, TG-DTA y XRD, que el clatrato 4,4',4''-trihidroxitriifenilmetano-2MZ obtenido era un clatrato que tenía una relación de inclusión de 1:1 (muestra de catalizador N° 61).

5 Las muestras de catalizador N° 64 a 66 se sintetizaron por un método similar. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

[Ejemplo de referencia 4-2]

10 Se añadió una cantidad adecuada de acetona a isocianurato de tris(2-hidroxietilo) (4 g, 15,3 mmol) y 2 metilimidazol (2MZ 1,26 g, 15,3 mmol), y la mezcla se mezcló en un mortero. El polvo obtenido por la volatilización de la acetona se secó a vacío. Se confirmó por $^1\text{H-NMR}$, TG-DTA y XRD que el clatrato de isocianurato de tris(2-hidroxietilo)-2E4MZ obtenido era un clatrato que tenía una relación de inclusión de 1:1 (muestra de catalizador N° 62). El resultado se muestra en la Tabla 6.

[Ejemplo de referencia 4-3]

15 Se añadió 4,4',4''-trihidroxitriifenilmetano (45 g, 154 mmol) a 90 mL de acetato de etilo y la mezcla se calentó a reflujo. Una solución de 2-etil-4-metilimidazol (2E4MZ 17,0 g, 154 mmol) en acetato de etilo se añadió gota a gota bajo reflujo. Después de completarse el goteo, la mezcla se agitó a reflujo durante 3 horas. A continuación, la mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente, y los crisales precipitados se filtraron y se secaron a vacío a 80°C. Se confirmó por $^1\text{H-NMR}$, TG-DTA y XRD que el clatrato 4,4',4''-trihidroxitriifenilmetano-2E4MZ obtenido era un clatrato que tenía una relación de inclusión de 1:1 (muestra de catalizador N° 63). Además, la muestra de catalizador N° 67 se sintetizó de forma similar, cambiando el acetato de etilo por metanol. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

[Tabla 6]

Número de la muestra de catalizador	Compuesto de (b1)	Compuesto de (b2)	Relación de inclusión (H/H)
61	4,4',4''-Trihidroxitriifenilmetano	2MZ	1/1
62	Isocianurato de tris(2-hidroxietilo)	2MZ	1/1
63	4,4',4''-Trihidroxitriifenilmetano	2E4MZ	1/1
64	2,2',4,4'-Tetrahidroxibenzofenona	2E4MZ	1/2
65	Isocianurato de tris(2-hidroxietilo)	C11Im	2/1
66	2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona	C11Im	1/2
67	4,4',4''-Trihidroxitriifenilmetano	DBU	1/1

(Ensayo)

25 Para el clatrato de la muestra de catalizador N° 62, la concentración de imidazol disuelto en metiletilcetona (MEK) se muestra en la Tabla 7. De acuerdo con esto, se observa que el clatrato de la presente invención tiene menor concentración, en comparación con los casos de TEP y sin inclusión, y se prefiere para una composición de resina epoxídica de un componente para la que se requiere estabilidad en el almacenamiento.

La concentración disuelta se midió como sigue.

30 Se añadió una cantidad adecuada de una muestra a 4 mL de MEK y la mezcla se agitó a 25°C. Se añadió la muestra hasta que ya no se disolvió. El líquido de muestra se filtró por un filtro de 0,2 μm , y la concentración de imidazol (mg/L) en la solución se obtuvo por HPLC. (Columna de análisis: Finepak SIL C18S fabricada por JASCO Corporation, fase móvil: solución acuosa de fosfato sódico/metanol = 60/40)

[Tabla 7]

Número de la muestra de catalizador	Compuesto de (b1)	Compuesto de (b2)	Concentración de imidazol, (ppm)	Contenido de imidazol, (%)
62	Ácido 2,6-piridindicarboxílico	2MZ	5269,13	23,9
Comparación	TEP	2MZ	6519,13	29,2
Comparación	-	2MZ	43372,45	100

2) Preparación de resinas epoxídicas curables líquidas

2-1) Ejemplos en los que se usó un disolvente orgánico.

- 5 [Ejemplo 1] (No de acuerdo con la invención). Un ejemplo en el que el compuesto de (b1) era un ácido carboxílico aromático.

10 Se mezclaron y agitaron 10 g de una resina epoxídica Epotohto YD-128 (fabricada por Tohto Kasei Co., Ltd, equivalente de epoxi: 184 a 194 g/eq) y 10 g de MEK. Se mezclaron 3,514 g de la muestra de catalizador 1 en la mezcla para obtener una composición de resina epoxídica curable. La composición se almacenó a 30°C y se observó su estabilidad en el almacenamiento. El resultado se muestra en la Tabla 8.

[Ejemplos 2 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 4]

15 Se obtuvieron composiciones de resina epoxídica como en el Ejemplo 1, utilizando las muestras de catalizador 2, 3, 6, 7 y 8. Además, se obtuvieron composiciones de resina epoxídica como en el Ejemplo 1, utilizando los compuestos de las Comparaciones 1 a 4 como catalizador de curado. Los resultados se muestran en la Tabla 8. De acuerdo con esto, se observa que las composiciones de resina epoxídica de un componente de la presente invención que utilizan MEK como disolvente tienen una estabilidad en el almacenamiento muy superior (la gelificación cambia con el tiempo), en comparación con los clatratos de TEP.

[Tabla 8]

Ejemplo	Número de la muestra de catalizador	Contenido de imidazol, %	Cantidad añadida, g	Cambio con el tiempo
1	1	31,07	3,514	Sin gelificación en 20 días
2	2	26,98	4,047	Gelificación en 11 días
3	3	43,75	2,469	Sin gelificación en 20 días
Ejemplo comparativo 1	Comparación 1	100	1,09	Gelificación en 3 días
Ejemplo comparativo 2	Comparación 2	29,18	3,741	Gelificación en 6 días
4	6	37,69	3,887	Sin gelificación en 20 días
5	7	33,14	4,420	Sin gelificación en 20 días
6	8	34,29	4,272	Sin gelificación en 20 días

Ejemplo comparativo 3	Comparación 3	100	1,464	Gelificación en 5 días
Ejemplo comparativo 4	Comparación 4	35,61	4,114	Gelificación en 11 días

[Curabilidad de la resina epoxídica en líquidos almacenados]

(Ejemplo de ensayo)

- 5 Las soluciones de los Ejemplos 1, 2 y 3 se almacenaron a 30°C durante 7 días, después se aplicaron a vidrio de sosa-cálcica, usando un revestidor de barra (nº 50: espesor de la película deseada: 114,5 µm para una película húmeda) y se secó a 180°C durante 30 minutos. Se evaluaron la pegajosidad y la resistencia a MEK en el momento. Para la resistencia a MEK, se impregnó Kimwipe S200 con MEK, el vidrio de ensayo se frotó 10 veces con MEK hacia atrás y hacia adelante, y se observó el aspecto. Los resultados se muestran en la Tabla 9. De acuerdo con los resultados, se observa que incluso las composiciones después del almacenamiento tienen una buena curabilidad epoxídica.

[Tabla 9]

Ejemplo ensayo	Pegajosidad (untuosidad)	Resistencia a MEK
1	No	Sin anomalía
2	No	Sin anomalía
3	No	Sin anomalía

2-2) Ejemplos en los que se usó una resina epoxídica líquida

[Ejemplos 7 a 58 y Ejemplos comparativos 5 a 9]

- 15 Se añadió una cantidad predeterminada de cada muestra de catalizador a 10 g de una resina epoxídica líquida Epotohto YD-128 (fabricada por Tohto Kasei Co., Ltd, equivalente de epoxi: 184 a 194 g/eq) y se mezcló para obtener una composición de resina epoxídica curable. La composición se almacenó a 40°C, y se observó su estabilidad en el almacenamiento. Los resultados se muestran en las Tablas 10 a 12.

Tabla 10 (Casos en los que (b2) era 2MZ)

Ejemplo	Compuesto de (b1) en la muestra de catalizador	Contenido de imidazol, (%)	Cantidad añadida en g a 10 g de resina epoxídica	Aspecto		
				Etapa inicial	Color	Cambio con el tiempo
7	NIPA (no de acuerdo con la invención)	43,73	2,502	Dispersión	Blanco	Solidificación en 10 a 14 días
8	HIPA (no de acuerdo con la invención)	31,06	3,523	Dispersión	Blanco	Solidificación en 10 a 14 días
9	BIPA (no de acuerdo con la invención)	26,98	4,047	Dispersión	Blanco	Solidificación en 9 días
10	Ácido 3,5-dihidroxibenzoico (no de acuerdo con la invención)	34,73	3,151	Dispersión	Gris	Solidificación en 9 a 18 días

ES 2 637 243 T3

Ejemplo	Compuesto de (b1) en la muestra de catalizador	Contenido de imidazol, (%)	Cantidad añadida en g a 10 g de resina epoxídica	Aspecto		
				Etapa inicial	Color	Cambio con el tiempo
11	Ácido isoftálico (no de acuerdo con la invención)	33,05	3,311	Dispersión	Blanco	Solidificación en 9 a 19 días
12	Ácido piromelítico (no de acuerdo con la invención)	24,39	4,486	Dispersión	Blanco	Solidificación en 79 días
13	Ácido fumárico (no de acuerdo con la invención)	41,40	2,643	Dispersión	Blanco a amarillo (después de 18 a 21 días)	Solidificación en 25 días
14	Ácido 1,4-naftalendicarboxílico (no de acuerdo con la invención)	27,50	3,979	Dispersión	Blanco	Solidificación en 7 días
15	Ácido 2,6-naftalendicarboxílico (no de acuerdo con la invención)	27,50	3,979	Dispersión	Blanco	Solidificación en 7 días
16	Ácido trimésico (no de acuerdo con la invención)	28,07	3,899	Dispersión	Blanco	Solidificación en 25 a 28 días
17	Ácido trimelítico (no de acuerdo con la invención)	28,07	3,899	Dispersión	Blanco	Solidificación en 11 a 17 días
18	Ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico (no de acuerdo con la invención)	32,26	3,392	Dispersión	Blanco	Solidificación en 3 a 8 días
19	Ácido málico (no de acuerdo con la invención)	37,95	2,884	Dispersión	Blanco	Solidificación en 41 días
20	Ácido adípico (no de acuerdo con la invención)	35,94	3,045	Dispersión	Blanco	Solidificación en 3 a 8 días
21	Ácido 4,4'-benzofenonadicarboxílico (no de acuerdo con la invención)	23,28	4,701	Dispersión	Blanco	Solidificación en 3 a 8 días
22	Ácido maleico (no de acuerdo con la invención)	41,4	2,643	Dispersión	Blanco	Solidificación en 3 a 8 días
23	Ácido succínico (no de acuerdo con la invención)	40,98	2,67	Dispersión	Blanco	Solidificación en 14 días

Ejemplo	Compuesto de (b1) en la muestra de catalizador	Contenido de imidazol, (%)	Cantidad añadida en g a 10 g de resina epoxídica	Aspecto		
				Etapas inicial	Color	Cambio con el tiempo
24	Ácido 3,7-dihidroxi- 2-naftoico (no de acuerdo con la invención)	28,65	3,819	Dispersión	Amarillo	Solidificación en 8 días
25	Ácido trans-1,4-ciclohexanodicarboxílico (no de acuerdo con la invención)	32,26	3,392	Dispersión	Blanco	Solidificación en 14 días
26	Ácido tereftálico (no de acuerdo con la invención)	33,05	3,311	Dispersión	Blanco	Solidificación en 14 días
27	Ácido malónico (no de acuerdo con la invención)	44,07	2,483	Dispersión	Blanco	Solidificación en 14 días
28	Ácido tartárico (no de acuerdo con la invención)	35,33	3,097	Dispersión	Blanco	Solidificación en 42 días
Ejemplo comparativo 5	2MZ	100	1,094	Dispersión	Amarillo	Solidificación en 1 día
Ejemplo comparativo 6	TEP-2MZ	29,18	3,750	Dispersión	Blanco	Solidificación en 4 días
NIPA: Ácido 5-nitroisoftálico HIPA: Ácido 5-hidroxiisoftálico BIPA: Ácido 5-t-butylisoftálico						

Tabla 11 (Casos en los que (b2) era 2P4MHZ)

Ejemplo	Compuesto de (b1) en la muestra de catalizador	Contenido de imidazol, (%)	Cantidad añadida en g a 10 g de resina epoxica	Aspecto		
				Etapas inicial	Color	Cambio con el tiempo
29	NIPA (no de acuerdo con la invención)	64,05	3,917	Dispersión	Blanco hasta el 4º día, amarillo en 5 días	Solidificación en 9 a 11 días
30	HIPA (no de acuerdo con la invención)	50,79	4,940	Dispersión	Blanco	Solidificación en 21 a 22 días
31	BIPA (no de acuerdo con la invención)	45,85	5,472	Dispersión	Blanco	Solidificación en 15 días

Ejemplo	Compuesto de (b1) en la muestra de catalizador	Contenido de imidazol, (%)	Cantidad añadida en g a 10 g de resina epoxica	Aspecto		
				Etapas inicial	Color	Cambio con el tiempo
32	Ácido 3,5-dihidroxibenzoico (no de acuerdo con la invención)	64,66	3,880	Dispersión	Blanco hasta el 11º día, rosa en 12 días	Solidificación en 13 días
33	Ácido isoftálico (no de acuerdo con la invención)	69,36	3,617	Dispersión	Blanco hasta el 18º día, amarillo en 19 días	Solidificación en 21 a 22 días
34	Ácido piromelítico (no de acuerdo con la invención)	59,67	4,205	Dispersión	Blanco hasta el 26º día, amarillo en 27 a 32 días	Solidificación en 33 a 34 días
35	Ácido fumárico (no de acuerdo con la invención)	69,36	3,617	Dispersión	Blanco hasta el 8º día, amarillo en 11 días	Solidificación en 13 días
36	Ácido 1,4-naftalendicarboxílico (no de acuerdo con la invención)	63,49	3,952	Dispersión	Blanco hasta el 4º día, rosado en 5 días	Solidificación en 16 a 18 días
37	Ácido 2,6-naftalendicarboxílico (no de acuerdo con la invención)	63,49	3,952	Dispersión	Blanco hasta el 13º día, amarillo en 14 días	Solidificación en 15 días
38	Ácido trimésico (no de acuerdo con la invención)	47,22	5,313	Dispersión	Blanco	Solidificación en 27 a 32 días
39	Ácido trimelítico (no de acuerdo con la invención)	47,22	5,313	Dispersión	Blanco	Solidificación en 9 a 11 días
40	Ácido málico (no de acuerdo con la invención)	58,37	4,298	Dispersión	Blanco hasta el 20º día, amarillo en 21 a 22 días	Solidificación en 23 a 25 días
41	Ácido 3,5-dihidroxi-2-naftoico (no de acuerdo con la invención)	47,94	5,234	Dispersión	Ocre	Solidificación en 9 a 11 días
42	Ácido maleico (no de acuerdo con la invención)	61,83	4,058	Dispersión	Blanco hasta el 0º día, rosa en 1 día	Solidificación en 27 a 32 días

Ejemplo	Compuesto de (b1) en la muestra de catalizador	Contenido de imidazol, (%)	Cantidad añadida en g a 10 g de resina epoxica	Aspecto		
				Etapas inicial	Color	Cambio con el tiempo
43	Ácido tereftálico (no de acuerdo con la invención)	53,09	4,726	Dispersión	Blanco	Solidificación en 27 a 32 días
44	Acido malónico (no de acuerdo con la invención)	64,37	3,898	Dispersión	Amarillo	Solidificación en 15 días
45	Ácido cítrico (no de acuerdo con la invención)	49,46	5,073	Dispersión	Blanco	Solidificación en 14 días
46	Ácido 2,3-piridíndicarboxílico	52,05	4,820	Dispersión	Blanco hasta el 4º día, amarillo en 5 días	Solidificación en 13 días
47	Ácido 2,6 - piridíndicarboxílico	52,05	4,820	Dispersión	Blanco hasta el 15º día, naranja en 16 a 18 días	Solidificación en 19 días
48	Ácido 2,6-dihidroxisoinicotínico-2P4MHZ	54,79	4,579	Dispersión	Gris hasta el 26º día, pardo en 27 a 32 días	Solidificación en 36 a 39 días
Ejemplo Comparativo 7	2P4MHZ	100	2,509	Dispersión	Blanco hasta el 4º día, rosado en 5 días	Solidificación en 8 días
Ejemplo Comparativo 8	TEP-2P4MHZ	48,58	5,165	Dispersión	Blanco	Solidificación en 8 días

Tabla 12 (Casos en que (b2) era C11Im)

Ejemplo	Compuesto de (b1) en la muestra de catalizador	Contenido de imidazol, (%)	Cantidad añadida en g a 10 g de resina epoxica	Aspecto		
				Etapas inicial	Color	Cambio con el tiempo
49	NIPA (no de acuerdo con la invención)	51,27	5,779	Dispersión	Blanco hasta el día 0, amarillo en 1 día	Solidificación en 4 días
50	HIPA (no de acuerdo con la invención)	54,93	5,393	Dispersión	Blanco	Solidificación en 5 a 7 días

Ejemplo	Compuesto de (b1) en la muestra de catalizador	Contenido de imidazol, (%)	Cantidad añadida en g a 10 g de resina epoxíca	Aspecto		
				Etapas inicial	Color	Cambio con el tiempo
51	Ácido 3,5-dihidroxibenzoico (no de acuerdo con la invención)	59,02	5,019	Dispersión	Blanco hasta el primer día, amarillo en 2 días	Solidificación en 3 días
52	Ácido isoftálico (no de acuerdo con la invención)	57,20	5,180	Dispersión	Blanco	Solidificación en 4 días
53	Ácido piromelítico (no de acuerdo con la invención)	46,62	6,354	Dispersión	Blanco	Solidificación en 18 a 20 días
54	Ácido 1,4-naftalendicarboxílico (no de acuerdo con la invención)	50,66	5,848	Dispersión	Blanco	Solidificación en 4 días
55	Ácido trimésico (no de acuerdo con la invención)	61,31	4,832	Dispersión	Blanco	Solidificación en 5 a 7 días
56	Ácido trimelítico (no de acuerdo con la invención)	51,37	5,767	Dispersión	Blanco	Solidificación en 5 a 7 días
57	Ácido málico (no de acuerdo con la invención)	62,34	4,752	Dispersión	Blanco	Solidificación en 4 días
58	Ácido 3,5-dihidroxi-2-naftoico (no de acuerdo con la invención)	52,09	5,688	Dispersión	Ocre	Solidificación en 3 días
Ejemplo comparativo 9	C11Im	100	2,963	Dispersión	Blanco	Solidificación en 2 días

Aplicabilidad industrial

5 La presente invención puede proporcionar composiciones de resina epoxídica curables líquidas (es decir, una composición de resina epoxídica curable que contiene un disolvente orgánico y una composición de resina curable epoxídica líquida que contiene una resina epoxídica líquida como resina base) que tienen excelentes propiedades de estabilidad en el almacenamiento y de curado y proporcionan un producto curado que tiene propiedades excelentes, particularmente, excelente resistencia a disolventes orgánicos. Se pueden usar preferiblemente para pinturas líquidas, adhesivos, materiales de sellado, agentes de colada y materiales electrónicos, tales como selladores líquidos.

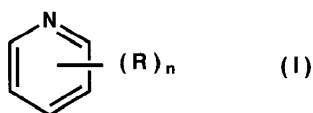
REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina epoxídica curable líquida que contiene el componente (A) y el componente (B) siguientes:

(A) una resina epoxídica; y

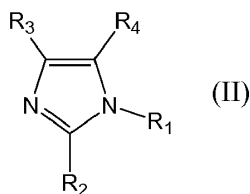
(B) un clatrato que contiene

5 (b1) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 4,4',4''-trihidroxitrifetilmetano, isocianurato de tris (2-hidroxietilo), 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona y un derivado de piridina representado por la fórmula (I):



10 en donde R representa un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo sulfuro, un grupo acetamida, un grupo hidrazina, o un grupo carboxilo, y n representa un número entero de 1 a 5; y cuando hay una pluralidad de R, los R pueden ser iguales o diferentes, y

15 (b2) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de imidazol representado por la fórmula (II):



20 en donde R₁ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₁₀, un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo cianoetilo, y R₂ a R₄ representa cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo nitro, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₂₀, un grupo alquilo de C₁-C₂₀ sustituido con un grupo hidroxilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo acilo de C₁-C₂₀, y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7.

25 2. La composición de resina epoxídica curable de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene además un disolvente orgánico.

3. La composición de resina epoxídica curable de acuerdo con la reivindicación 2, en donde cuando la metiletilcetona está saturada con el clatrato del componente (B) a 25°C, una concentración del componente (b2) liberado en la metil etilcetona es 5000 ppm o menos.

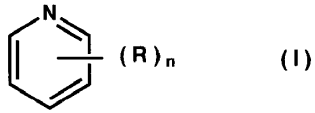
30 4. La composición de resina epoxídica curable de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en donde el disolvente orgánico es un disolvente polar.

5. La composición de resina epoxídica curable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la resina epoxídica es una resina epoxídica líquida.

35 6. Un agente de curado o un acelerador de curado para una composición de resina curable líquida, que contiene el clatrato (B) siguiente:

(B) un clatrato que contiene

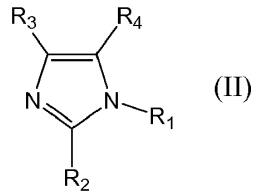
(b1) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 4,4',4''-trihidroxitrifetilmetano, isocianurato de tris (2-hidroxietilo), 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona y un derivado de piridina representado por la fórmula (I):



5 en donde R representa un grupo hidroxilo, un grupo nitro, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo sulfo, un grupo acetamida, un grupo hidrazina, o un grupo carboxilo, y n representa un número entero de 1 a 5; y cuando hay una pluralidad de R, los R pueden ser iguales o diferentes, y

(b2) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de imidazol representado por la fórmula (II):

10



15

en donde R₁ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₁₀, un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo cianoetilo, y R₂ a R₄ representa cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo nitro, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₂₀, un grupo alquilo de C₁-C₂₀ sustituido con un grupo hidroxilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo acilo de C₁-C₂₀, y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7.