



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679599 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 09

(21) 申请号 200880019866. X

C08G 59/68 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 06. 09

C08L 63/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

07110171. 1 2007. 06. 13 EP

(56) 对比文件

DE 2416408 A1, 1975. 10. 16, 实施例.

US 3635894 A, 1972. 01. 18, 实施例.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 12. 11

US 6180696 B1, 2001. 01. 30, 权利要求

1-15.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/057140 2008. 06. 09

JP 特开 2006-241139 A, 2006. 09. 14, 实施

例.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/152011 DE 2008. 12. 18

Yangyang Sun et al. Room temperature

stable underfill with novel latent

catalyst for wafer level flip-chip

packaging applications. 《Electronic

Components and Technology Conference, 2006.

Proceedings. 56th》. 2006, 第 1905-1910 页.

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

审查员 翟燕燕

(72) 发明人 L·维滕贝克尔 M·亨尼格森

G·德根 M·马斯 M·德林

U·阿诺尔德

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C08G 59/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页

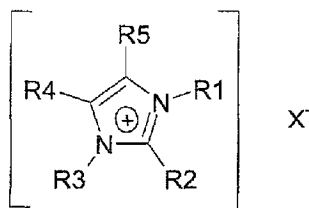
(54) 发明名称

用于固化环氧化物的催化剂

(57) 摘要

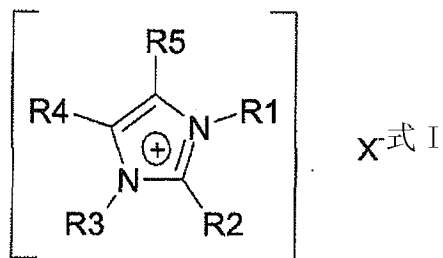
本发明涉及式 (I) 的 1,3-取代的咪唑鎓盐作为潜伏催化剂用于固化含有环氧基化合物的组合物的用途, 其中 R1 和 R3 各自独立地是具有 1-20 个碳原子的有机基团, R2、R4 和 R5 各自独立地是氢原子或具有 1-20 个碳原子的有机基团, R4 和 R5 也可以一起形成脂族或芳族的环, X 是二氰胺阴

离子。



(I)

1. 式 I 的 1,3- 取代的咪唑 鎓盐作为潜伏催化剂用于固化含有环氧基化合物的组合物的用途：



其中

R1 和 R3 各自独立地是具有 1-20 个碳原子的有机基团，

R2、R4 和 R5 各自独立地是氢原子或具有 1-20 个碳原子的有机基团，R4 和 R5 也可以一起形成脂族或芳族的环，和

X 是二氰胺阴离子。

2. 权利要求 1 的用途，其中 R1 和 R3 各自独立地是 C1-C10 烷基、烯丙基或苄基。

3. 权利要求 1 或 2 的用途，其中 R2、R4 和 R5 各自独立地是氢原子，C1-C8 烷基，C1-C8 链烯基，苯基或苄基。

4. 权利要求 3 的用途，其中 C1-C8 链烯基是烯丙基。

5. 权利要求 3 的用途，其中 R2 是氢原子。

6. 权利要求 1 或 2 的用途，其中可固化的组合物含有具有至少 2 个环氧基的环氧基化合物。

7. 权利要求 6 的用途，其中可固化的组合物含有具有平均 2 个环氧基的环氧基化合物。

8. 权利要求 1 或 2 的用途，其中组合物含有可通过表氯醇与醇反应获得的环氧基化合物。

9. 权利要求 8 的用途，其中除了水和有机溶剂之外，组合物含有至少 30 重量%的环氧基化合物。

10. 权利要求 9 的用途，其中除了水和有机溶剂之外，组合物含有至少 50 重量%的环氧基化合物。

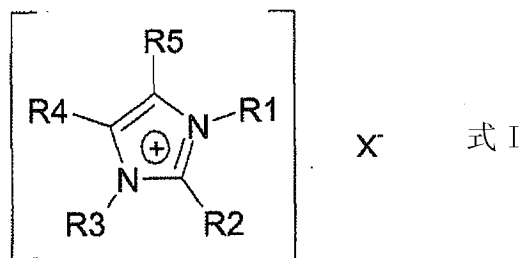
11. 权利要求 1 或 2 的用途，其中组合物还含有额外的组分。

12. 权利要求 11 的用途，其中额外的组分是酸酐固化剂或酚树脂。

13. 权利要求 12 的用途，其中额外的组分是线型酚醛清漆树脂。

14. 权利要求 1 或 2 的用途，其中潜伏催化剂的量是 0.01-10 重量份 /100 重量份环氧基化合物。

15. 一种可固化的组合物，其含有环氧基化合物和式 I 的潜伏催化剂：



其中

R1 和 R3 各自独立地是具有 1-20 个碳原子的有机基团,

R2、R4 和 R5 各自独立地是氢原子或具有 1-20 个碳原子的有机基团,R4 和 R5 也可以一起形成脂族或芳族的环,和

X 是二氰胺阴离子,

其中所述可固化的组合物含有 DICY,所述环氧基化合物是具有至少 2 个环氧基的环氧基化合物,并且所述可固化的组合物除了水和有机溶剂之外含有至少 30 重量%的环氧基化合物。

16. 权利要求 15 的可固化的组合物,其含有胺交联剂。

17. 权利要求 15 或 16 的可固化的组合物,其含有含氮组分作为固化剂。

18. 权利要求 16 的可固化的组合物,其含有 DICY 在咪唑鎓盐中的混合物,此混合物在室温下是均匀和液态的。

19. 一种固化权利要求 15-18 中任一项的组合物,其中固化在 低于 200℃的温度进行。

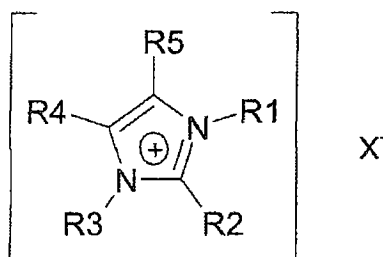
20. 权利要求 15-18 中任一项的可固化的组合物作为涂料或浸渍组合物、作为粘合剂、用于复合材料中、用于生产成型制品或作为用于包埋、连接或凝固成型制品的铸塑混合物的用途。

21. 权利要求 18-20 中任一项的可固化的组合物用于生产复合材料的用途,其中通过将预浸渍的纤维或织造纤维织物固化或通过挤出、拉制、缠绕、树脂转移模塑或树脂浸入技术进行。

用于固化环氧化物的催化剂

[0001] 本发明涉及式 I 的 1,3-取代的咪唑鎓盐作为潜伏催化剂用于固化含有环氧基化合物的组合物的用途：

[0002]



[0003] 其中

[0004] R1 和 R3 各自独立地是具有 1-20 个碳原子的有机基团，

[0005] R2、R4 和 R5 各自独立地是氢原子或具有 1-20 个碳原子的有机基团，R4 和 R5 也可以一起形成脂族或芳族的环，和

[0006] X 是二氰胺阴离子。

[0007] 环氧基化合物用于生产涂料，用做粘合剂，用于生产成型制品，和用于许多其它用途。在这些应用中，它们一般在加工期间以液体形式存在（作为在合适溶剂中的溶液或作为不含溶剂的 100% 液体体系）。环氧基化合物一般具有低分子质量。在应用中，它们被固化。已经知道固化的许多可能方法。从具有至少两个环氧基的环氧基化合物开始，可以用氨基化合物或用具有至少两个氨基或至少一个酸酐基团的酸酐化合物分别通过加聚反应（扩链）进行固化。具有高反应性的氨基化合物或酸酐化合物一般直到所需的固化不久之前才加入。所以，所述体系称为双组分（2K）体系。

[0008] 另外，可以使用用于环氧基化合物的均聚或共聚的催化剂。公知的催化剂包括仅仅在高温下有活性的催化剂（潜伏催化剂）。这种潜伏催化剂的优点是允许使用单组分（1K）体系；换句话说，环氧基化合物可以含有潜伏催化剂且不会出现任何不需要的过早固化。

[0009] 可商购的潜伏催化剂尤其包括三氟化硼与胺的加合物（BF₃-单乙基胺）、季磷化合物和双氰胺（DICY）。

[0010] Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 第 21 卷, 633-638 (1983) 描述了 1,3-二烷基咪唑鎓盐用于此目的的用途。它们在 175°C 以上的分解释放出 1-烷基咪唑，然后发生固化。阳离子的结构已经变化，属于卤离子的氯离子和碘离子用作阴离子。

[0011] DE-A 2416408 描述了硼酸咪唑鎓，例如四苯基硼酸咪唑鎓或四正丁基硼酸咪唑鎓。

[0012] US 3635894 描述了具有选自氯离子、溴离子和碘离子中的阴离子的 1,3-二烷基咪唑鎓盐用作环氧基化合物的潜伏催化剂的用途。

[0013] Kowalczyk 和 Spychaj 在 Polimery (Warsaw, 波兰) (2003), 48 (11/12), 833-835 中描述了四氟硼酸 1-丁基-3-甲基咪唑鎓用作环氧基化合物的潜伏催化剂的用途。催化剂

直到 190℃才开始有活性。

[0014] Sun、Zhang 和 Wong 在 Journal of Adhesion Science and Technology(2004), 18(1), 109-121 中描述了六氟磷酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓用作潜伏催化剂的用途。其活性仅仅在 196℃才开始。

[0015] JP 2004217859 使用四烷基硼酸咪唑鎓或二烷基二硫代氨基甲酸咪唑鎓。活化是通过暴露于高能光而发生的。

[0016] EP 0 458 502 描述了多种非常不同的用于环氧基化合物的催化剂。其中包括乙酸 1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓(式 I 中, R1 = 乙基, R2 = 甲基, R3 = 甲基)和乙酸 1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓-乙酸配合物。

[0017] 合适的潜伏催化剂应当能与环氧基化合物混溶。此混合物应当能在室温下在标准储存条件下尽可能长时间地保持稳定,使得它们适合作为可储存的 1K 体系。但是,在应用时,固化所需的温度应当不过高,尤其应当显著低于约 200℃。较低的固化温度允许节省能耗,并且避免不需要的副反应。尽管固化温度较低,但是固化体系的机械性能和性质应当尽可能地不受到损害。希望这些性能(例如硬度、柔性、粘合强度等)应当至少同样好和如果可能的话甚至更好。

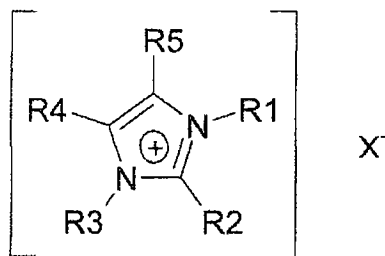
[0018] 所以,本发明的目的是提供作为潜伏催化剂的咪唑鎓盐,以及这些咪唑鎓盐和环氧基化合物的混合物,它们能满足上述要求。

[0019] 因此,发现了上述的式 I 的潜伏催化剂的用途,以及含有此潜伏催化剂的组合物。

[0020] 咪唑鎓盐

[0021] 本发明使用式 I 的 1,3-取代的咪唑鎓盐:

[0022]



[0023] 其中

[0024] R1 和 R3 各自独立地是具有 1-20 个碳原子的有机基团,

[0025] R2、R4 和 R5 各自独立地是氢原子或具有 1-20 个、尤其 1-10 个碳原子的有机基团, R4 和 R5 也可以一起形成脂族或芳族的环,和

[0026] X 是二氰胺阴离子。

[0027] R1 和 R3 各自独立地优选是具有 1-10 个碳原子的有机基团。有机基团也可以含有其它杂原子,更尤其是氧原子,优选羟基、醚基团、酯基团或羰基。

[0028] 特别是, R1 和 R3 各自独立地是烃基,其除了碳和氢之外还可以至多含有羟基、醚基团、酯基团或羰基。

[0029] R1 和 R3 各自独立地优选是具有 1-20 个、更尤其 1-10 个碳原子的烃基,其不含其它杂原子,例如氧或氮原子。烃基可以是脂族(在这种情况下也包括不饱和脂族基团)或芳族的,或可以同时含有芳族和脂族基团。

[0030] 可以提到的烃基的例子包括苯基,苄基,被一个或多个 C1-C4 烷基取代的苯基或

苄基,或烷基和链烯基,更尤其是烯丙基。

[0031] 特别优选的是, R1 和 R3 各自独立地是 C1-C10 烷基、烯丙基或苄基。特别优选的烷基是 C1-C6 烷基;在另一个具体实施方案中,烷基是 C1-C4 烷基。

[0032] 非常特别优选的是, R1 和 R3 各自独立地是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、烯丙基或苄基,特别重要的是甲基、乙基、正丙基和正丁基。

[0033] 在一个具体实施方案中,

[0034] R1 和 R3 是甲基,

[0035] R1 和 R3 是乙基,

[0036] R1 是甲基,并且 R3 是乙基,

[0037] R1 是甲基,并且 R3 是正丙基,

[0038] R1 是甲基,并且 R3 是正丁基,

[0039] R1 是甲基,并且 R3 是烯丙基,

[0040] R1 是乙基,并且 R3 是烯丙基,

[0041] R1 是甲基,并且 R3 是苄基,

[0042] R1 是乙基,并且 R3 是苄基。

[0043] R2、R4 和 R5 各自独立地是氢原子或具有 1-20 个碳原子的有机基团, R4 和 R5 也可以一起形成脂族或芳族的环。除了碳和氢外,有机基团也可以含有杂原子,例如氮或氧;优选含有氧,更优选是羟基、醚基团、酯基团或羰基的形式。

[0044] 更特别的是, R2、R4 和 R5 各自独立地是氢原子或烃基,所述烃基除了碳和氢之外还可以至多含有羟基、醚基团、酯基团或羰基。

[0045] R2、R4 和 R5 各自独立地优选是氢原子或具有 1-20 个、更尤其 1-10 个碳原子的烃基,其不含其它杂原子,例如氧或氮原子。烃基可以是脂族(在这种情况下也包括不饱和脂族基团)或芳族的,或可以同时由芳族和脂族基团组成,在这种情况下, R4 和 R5 也可以形成芳族或脂族的烃环,其任选地可以被其它芳族或脂族烃基取代(未取代或被取代的烃环的碳原子数(包括取代基)可以在这种情况下优选不超过 40,尤其是不超过 20,特别优选不超过 15,或不超过 10)。

[0046] 可以提到的烃基的例子包括苯基,苄基,被一个或多个 C1-C4 烷基取代的苯基或苄基,或烷基,链烯基,和如果 R4 和 R5 形成环的话,由 R4 和 R5 形成的芳族 5 元或 6 元环,或环己烯或环戊烯,这些环体系可以尤其被一个或多个 C1-C10 烷基、更特别 C1-C4 烷基取代。

[0047] 特别优选的是, R2、R4 和 R5 各自独立地是氢原子, C1-C8 烷基, C1-C8 链烯基例如烯丙基,或苯基或苄基。

[0048] 非常特别优选的是, R2、R4 和 R5 各自独立地是氢原子或甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基,特别重要的是甲基、乙基、正丙基和正丁基。

[0049] 在一个具体实施方案中,独立于 R4 和 R5 以及其余基团 R1 和 R3, R2 是氢原子。其中 R2 是氢原子的式 I 咪唑鎓盐是在本发明中特别有利的:它们具有在环氧基化合物中非常好的溶解性和作为潜伏催化剂的高活性。

[0050] 在一个具体实施方案中:

[0051] R2、R4 和 R5 是氢原子,

[0052] R2 是氢原子或 C1-C4 烷基, R4 和 R5 各自是氢原子或 C1-C4 烷基。

[0053] 可以提到的式 I 化合物的阳离子的具体例子包括以下:

[0054] 1-丁基-3-甲基咪唑鎓 (R1 = 丁基, R3 = 甲基),

[0055] 1-丁基-3-乙基咪唑鎓 (R1 = 丁基, R3 = 乙基),

[0056] 1,3-二甲基咪唑鎓 (R1 = 甲基, R3 = 甲基),

[0057] 1-乙基-3-甲基咪唑鎓 (R1 = 乙基, R3 = 甲基),

[0058] 1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓 (R1 = 乙基, R2 = 甲基, R3 = 甲基)。

[0059] X 是二氰胺阴离子。二氰胺阴离子具有结构式: $(\text{N} \equiv \text{C}-\text{N}-\text{C} \equiv \text{N})^-$ 。

[0060] 式 I 的咪唑鎓盐可以例如从 BASF、Sigma Aldrich 或 Merck 公司获得。如果需要的话,这些盐的阴离子可以容易地通过离子交换而用其它阴离子代替。

[0061] 环氧基化合物

[0062] 可固化的组合物含有环氧基化合物。特别合适的环氧基化合物是具有 1-10 个环氧基的那些,优选具有至少 2 个环氧基的那些。

[0063] 特别优选的是,可固化的组合物含有具有 2-6 个、非常优选 2-4 个、尤其 2 个环氧基的环氧基化合物。

[0064] 环氧基尤其是在醇基与表氯醇的反应中形成的缩水甘油醚基团。

[0065] 环氧基化合物可以是低分子量化合物,其一般具有小于 1000g/mol 的平均分子量 Mn,或具有更高分子量的化合物(聚合物)。它们可以是脂族化合物,包括脂环族化合物,或含有芳族基团的化合物。

[0066] 尤其是,环氧基化合物是具有两个芳族或脂族的 6 元环的化合物,或其低聚物。

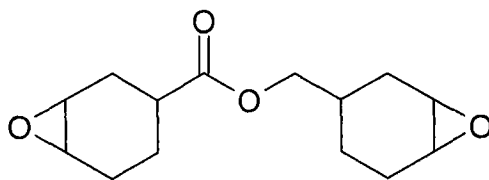
[0067] 在此方面重要的是可通过表氯醇与具有至少两个活泼氢原子的化合物、更特别与多元醇反应获得的环氧基化合物。

[0068] 在此方面重要的是可通过表氯醇与含有至少两个、优选两个羟基和两个芳族或脂族 6 元环的化合物反应获得的环氧基化合物;所述化合物尤其包括双酚 A 和双酚 F,以及氢化的双酚 A 和双酚 F。

[0069] 也合适的是表氯醇与其它酚的反应产物,例如与甲酚或酚-醛加合物反应,例如酚-甲醛树脂,更尤其是线型酚醛清漆树脂。

[0070] 当然,也合适的是不从表氯醇衍生的环氧基化合物。合适的例子包括通过与(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯的反应而含有环氧基的环氧基化合物,例如与(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯的自由基共聚反应。也可以提到来自 Dow 的 ERL-4221 (CAS 编号 2386-87-0):

[0071]



[0072] 适用于所述组合物的环氧基化合物更特别地是在 20-100°C、更优选 20-40°C、非常优选在 20°C 的加工温度下为液体的化合物。

[0073] 组合物的其它组分

[0074] 本发明的组合物可以含有其它组分以及潜伏催化剂和环氧基化合物。

[0075] 组合物适用于 1K 体系,或作为可储存的组分用于 2K 体系。

[0076] 在 2K 体系的情况下,仅仅在使用之前不久加入高活性的第二组分;在加入第二组分后,所得的混合物不再是储存稳定的,这是因为开始了交联反应或固化并导致粘度增加。

[0077] 1K 体系也包含所有必要的组分,并且在储存时是稳定的。

[0078] 以下关于组合物的叙述适用于 1K 和 2K 体系,除非另有说明。

[0079] 除了环氧基化合物,组合物可以还含有其它反应性或非反应性成分。

[0080] 合适的例子包括酚树脂;在这里,酚树脂是苯酚或苯酚衍生物(例如邻-、间-或对-甲酚)与醛或酮(更特别是甲醛)的缩合产物。特别合适的酚树脂是甲阶酚醛树脂,更特别是所谓的线型酚醛清漆树脂,它们是通过苯酚或甲酚与甲醛的酸性缩合获得的酚树脂,更特别与摩尔过量的苯酚反应。线型酚醛清漆树脂优选可溶于醇或丙酮中。

[0081] 也合适的是酸酐交联剂,例如邻苯二甲酸酐、1,2,4-苯三酸酐、二苯酮四羧酸二酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、4-甲基四氢邻苯二甲酸酐、3-甲基四氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐或 3-甲基六氢邻苯二甲酸酐。

[0082] 酚树脂和酸酐固化剂以加聚的形式与环氧基化合物交联。这种加聚反应、更特别是环氧基化合物与酚树脂的加聚反应也通过式 I 的咪唑鎓盐来促进。

[0083] 所以,特别合适的本发明组合物也包括除了式 I 的咪唑鎓盐和环氧基化合物之外还含有至少一种酚树脂、优选线型酚醛清漆树脂的那些。

[0084] 非反应性成分包括不会进入任何进一步交联反应的树脂,以及无机填料或颜料。

[0085] 所述组合物也可以含有溶剂。如果合适的话,可以使用有机溶剂,从而设定所需的粘度。

[0086] 在一个优选实施方案中,本发明组合物含有(如果有的话)最小量的溶剂(小于 20 重量份、更尤其小于 10 或 5 重量份/100 重量份环氧基化合物),特别优选不含溶剂(100%体系)。

[0087] 优选的组合物含有至少 30 重量%、优选至少 50 重量%、非常优选至少 70 重量%的环氧基化合物(除了任何使用的溶剂之外)。

[0088] 式 I 的咪唑鎓盐的量优选是 0.01-10 重量份/100 重量份环氧基化合物,更优选至少 0.1、尤其至少 0.5、非常优选至少 1 重量份/100 重量份环氧基化合物;所述量优选不高于 8 重量份、尤其不高于 6 重量份/100 重量份环氧基化合物,所述量尤其也可以例如是 1-6 或 3-5 重量份/100 重量份环氧基化合物。

[0089] 除了式 I 的咪唑鎓盐,本发明组合物当然也可以含有迄今已知的其它潜伏催化剂,例子是三氟化硼与胺的加合物(BF₃-单乙基胺),季磷化合物或双氰胺(DICY)。作为固化剂的含氮组分表示芳族和脂族的多胺,例如 N-氨基乙基哌嗪,聚乙烯胺,更特别是芳族和脂族的二胺,例如异佛尔酮二胺、甲苯二胺、二甲苯二胺(更特别是间-二甲苯二胺)、4,4'-亚甲基二苯胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、哌嗪、4,4'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、新戊二胺、2,2'-氧基二(乙基胺)、六亚甲基二胺、八亚甲基二胺、1,12-二氨基十二烷、1,10-二氨基癸烷、降冰片烷二胺、薄荷二胺、1,2-二氨基环己烷、1,3-二(氨基甲基)环己烷、1-甲基-2,4-二氨基环己烷;聚醚胺,例如以氧化乙烯、氧化丁烯、氧化戊烯或这些氧化烯与氧化丙烯的混合物和氨为基础的胺,4,7,10-三氧杂十三烷-1,3-二胺、4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺,来自 Huntsman 的

XTJ-568, 1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛烷 (XTJ 504, 来自 Huntsman), 1,10-二氨基-4,7-二氧杂癸烷 (XTJ 590, 来自 Huntsman), 4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺 (来自 BASF), 4,7,10-三氧杂十三烷-1,3-二胺 (来自 BASF), 来自 Huntsman 的 XTJ 566, 以氨、氧化丙烯和氧化乙烯为基础的聚醚胺, 例如来自 Huntsman 的 XTJ 500、XTJ 501、XTJ 511; 以聚 1,4-丁二醇和 / 或聚 THF、氧化丙烯和氨为基础的聚醚胺; 来自 Huntsman 的 XTJ 542, XTJ 559, 聚醚胺 T 403, 聚醚胺 T 5000, 但是不包括二亚乙基三胺、三亚乙基四胺和以氧化丙烯和氨为基础的聚醚胺。

[0090] 所选择的其它含氮组分例如是被取代的咪唑, 例如 1-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰基乙基咪唑; 咪唑啉, 例如 2-苯基咪唑啉; 叔胺, 例如 N,N-二甲基苄基胺, DMP 30 (2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚), DABCO(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷); 酮肟, 例如 Epi-Cure 3502; 聚酰胺胺, 例如来自 Cognis 的 **Versamid®** 140; 乌龙, 例如 3-(4-氯苯基)-1,1-二甲基脲(灭草隆), 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(敌草隆), 3-苯基-1,1-二甲基脲(非草隆), 3-(3-氯-4-甲基苯基)-1,1-二甲基脲(绿麦隆), 甲基苯基-2,4-二(N,N-二甲基碳酰胺)AmicureUR2T(Air Products); 四烷基胍, 例如 N,N,N',N'-四甲基胍, DICY 与胺的反应产物, 所谓的双胍, 例如来自 Vantico 的 HT 2844。

[0091] 所述组合物优选在 20-100℃、更优选 20-40℃、非常优选在 20℃ 的加工温度下是液体。

[0092] 整个组合物在最高 50℃ 的温度和 10 小时、尤其 100 小时(从添加潜伏催化剂开始)期间的粘度增加是小于 20%, 更优选小于 10%, 非常优选小于 5%, 更特别优选小于 2%, 基于在没有潜伏催化剂时组合物在 21℃ 和 1 巴下的粘度计。

[0093] 上述组合物适合用做 1K 体系。

[0094] 上述组合物也适合作为 2K 体系的可储存性组分。

[0095] 在 2K 体系的情况下, 仅仅在使用之前加入反应性非常高的组分、例如常规的高反应性胺固化剂或反应性酸酐固化剂; 然后开始固化, 并显然出现粘度的增加。

[0096] 合适的例子包括反应性多胺或多酐, 它们通常在 2K 体系中用做环氧基化合物的交联剂。公知的胺交联剂尤其是脂族多胺, 例如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或以氧化丙烯和氨为基础的胺(聚醚胺, 例如 D230、D2000、D400)。

[0097] 固化和应用

[0098] 含有式 I 咪唑鎓盐的组合物是储存稳定的。式 I 的咪唑鎓盐可溶于环氧基化合物和本发明的组合物中。式 I 的咪唑鎓盐在组合物中是作为潜伏催化剂起作用的。它们在环氧基化合物的聚合或交联中的效果非常好。

[0099] 在低于 40℃、更特别低于 30℃ 的典型储存温度下, 观察到本发明组合物的粘度增加极小或没有增加。所以, 这些组合物适合用做 1K 体系。1K 体系在使用之前不需要添加第 2 组分以引起固化或交联。

[0100] 这些组合物当然也适合作为 2K 体系的可储存性组分(参见上文)。

[0101] 作为 1K 体系或 2K 体系的组合物的固化可以在比迄今已知使用潜伏咪唑鎓催化剂的温度更低的温度下进行。固化可以在大气压和低于 250℃ 的温度下进行, 所述温度尤其是低于 200℃, 优选低于 175℃, 更优选低于 150℃, 非常优选低于 125℃, 再更优选低于 100℃。在低于 80℃ 的温度进行固化也是可能的。固化可以尤其在 40-175℃、更特别 60-150℃ 或

60-125℃的温度范围内进行。

[0102] 本发明的组合物适合用作涂料或浸渍组合物,用做粘合剂、复合材料,用于生产成型制品,或作为用于包埋、连接或凝固成型制品的铸塑混合物。这些内容和下文的叙述同时适用于 1K 体系和 2K 体系;用于所有所述应用的优选体系是 1K 体系。

[0103] 涂料组合物的例子包括油漆和清漆。使用本发明的组合物(1K 或 2K),可以尤其获得在任何所需基材上的抗划性保护涂料,这些基材可以例如由金属、塑料或木质材料制成。这些组合物也适合作为电子应用中的绝缘涂料,例如用于电线和电缆的绝缘涂料。也可以提到它们用于生产光致抗蚀剂的用途。它们也尤其适合作为修补涂料,包括例如在不拆下组装的情况下更新管道(在管道内原地固化(CIPP)恢复)。它们另外适用于密封地板。

[0104] 粘合剂包括 1K 或 2K 结构粘合剂。结构粘合剂用于将成型部件永久地彼此连接。成型部件可以由任何所需的材料制成,合适的材料包括塑料、金属、木材、皮革、陶瓷等。所述粘合剂也可以是热熔粘合剂,它们是流体并可以仅仅在较高温度下加工。它们也可以是地板粘合剂。这些组合物也适合作为用于生产印刷电路板的粘合剂(电路),至少通过 SMT 方法(表面安装技术)进行。

[0105] 在复合材料中,将不同的材料例如塑料和增强材料(纤维、碳纤维)彼此结合在一起。

[0106] 这些组合物例如适用于生产预浸渍的纤维,例如预浸料,和用于将它们进一步加工成复合材料。

[0107] 生产复合材料的方法包括在储存后将预浸渍的纤维或织造纤维织物(例如预浸料)固化,或者挤出、拉制(pultrusion)、缠绕和称为树脂浸入技术(RI)的树脂转移模塑(RTM)。

[0108] 纤维可以特别用本发明组合物浸渍,然后在更高温度下固化。在浸渍和任何随后的储存期间,固化不会开始或仅仅极少开始。

[0109] 作为用于包埋、连接或凝固成型制品的铸塑混合物,组合物例如用于电子应用中。它们适合作为倒装芯片底部填充料或作为电铸塑树脂用于罐装、铸塑和(圆顶封装体)封装。

实施例

[0110] 原料

[0111] 所用的环氧基化合物是双酚 A 的二缩水甘油醚(简称为 DGEBA),可作为商品 NPEL 127H 从 Nan Ya 获得。

[0112] 所研究的组合物

[0113] 在每种情况下,将 5 重量份的咪唑鎓盐或咪唑鎓盐混合物与 100 重量份的环氧基化合物混合。表 1 列出了组合物和结果。在 1^x 和 1^{xx} 的情况下,测试了还含有其它组分的混合物(参见表 2 的脚注)。

[0114] 检测方法

[0115] 固化的开始和过程是通过差示扫描量热法(DSC)研究的。为此,将 5-15mg 的组合物在 DSC 量热仪(DSC 822, Mettler Toledo)中以 10℃/分钟的恒定速率加热。

[0116] 所检测的参数是 T₀(放热聚合反应的开始,开始温度)、T_{max}(放热峰的最大温度,对应于反应的最大加速)和 ΔH(DSC 曲线的积分,对应于从聚合反应释放出的热的总量)。

[0117] 另外如下通过 DSC 检测已固化的完全反应的样品的玻璃化转变温度 (T_g) :

[0118] 将 20g 的未固化的组合物以 3-4mm 的膜厚度引入铝船皿中,并在 160℃ 固化 1 小时,然后在 180℃ 固化 3 小时,最后在 200℃ 再固化 1 小时。固化样品的 T_g 是通过 DSC 检测以 30℃ / 分钟的加热速率测量的,作为 3 个独立检测结果的平均值报告。

[0119] 储存稳定性 (使用期) 是通过检测相对粘度确定的 (**GELNORM®** -RVN 粘度计)。在不同的温度 (25℃、80℃、100℃ 和 120℃) 检测时间,单位是天 (d) 或分钟 (min)。报告的时间是在混合物仍然可倾倒后的时间。

[0120] 表 1 :咪唑鎓盐和物理性质

[0121]

盐	咪唑鎓阳离子	阴离子
1	1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓	二氰胺
2	1,3- 二甲基咪唑鎓	二氰胺
3	1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓	二氰胺
4	1- 乙基 -2,3- 二甲基咪唑鎓	二氰胺
C1	1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓	氯离子
C2	1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓	甲烷磺酸根

[0122] 表 2 :DSC 检测和储存稳定性的结果

[0123]

盐	T _o (℃)	T _{max} (℃)	ΔH (J/g)	T _g (℃)	在 25℃ 的储存稳定性 (d)	在 80℃ 的储存稳定性 (min)	在 120℃ 的储存稳定性 (min)
1	133	183	564	146	> 30	180	
2	137	181	568	n. b.	> 30	183	
3	134	182	579	135	40	166	48
4	164	176	463	148	> 30	170	
5 ^x	136	165	270	157			19.2
6 ^{xx}	148	162	310	156			19.3
V1	192	245	518	104	> 20	> 300	
V2	280	315	418	n. d.	n. d.	> 300	

[0124] n. d. :未检测

[0125] 5^x 所检测的混合物也含有酸酐固化剂 MHHPA (甲基六氢邻苯二甲酸酐),

[0126] 环氧化物 : 酸酐的摩尔比 = 1 : 0.9,

[0127] 1 重量份咪唑鎓盐 /100 重量份环氧化物

[0128] 固化条件 : 在 100℃ 下 3 小时和在 150℃ 下 2 小时。

[0129] 6^{xx} 所检测的混合物也含有线型酚醛清漆 PHS 6000 IZ04, 来自 HexionSpecialty GmbH,

[0130] 环氧化物 : 羟基的摩尔比 = 1 : 0.9,

[0131] 1 重量份咪唑鎓盐 /100 重量份环氧化物 + 线型酚醛清漆

[0132] 固化条件 : 在 140℃ 下 2 小时和在 100℃ 下 2 小时。

[0133] 表 3 : 咪唑鎓盐浓度的影响, 基于 1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓二氰胺的实施例

[0134]

咪唑鎓盐的 重量份 /100 重量份环氧 化物	T _o (℃)	T _{max} (℃)	ΔH (J/g)	T _g (℃)	在 25℃ 的储存 稳定性 (d)	在 120℃ 的储存稳 定性 (min)
5	134	182	579	135	60	48
3	136	185	551	136.	60	67
2	141	191	396	141	> 60	111
1	147	194	86	n. d.	> 60	n. d.