



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 116**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02765356 .7**

96 Fecha de presentación : **27.08.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1452536**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2004**

54 Título: **Composición de una sal ácida carboxílica, proceso para su preparación, y aditivos para resinas epoxi.**

30 Prioridad: **06.12.2001 JP 2001-372646**
21.05.2002 JP 2002-146195

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.03.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.03.2010

73 Titular/es: **Nippon Mining & Metals Co., Ltd.**
10-1, Toranomon 2-chome
Minato-ku, Tokyo 105-8407, JP

72 Inventor/es: **Kumagai, Masashi;**
Ouchi, Takashi y
Tsuchida, Katsuyuki

74 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

ES 2 334 116 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 una sal ácida carboxílica, proceso para su preparación, y aditivos para resinas epoxi.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de carboxilato orgánico que puede mostrar estabilidad en almacenamiento excepcional y adhesión potenciada como agente de acoplamiento para pinturas en polvo o como aditivo para composiciones de resina epoxídica de un componente, y a un método de producción y a la utilización de la misma.

Técnica anterior

Los imidazoles son agentes de curado que están recibiendo atención por proporcionar propiedades de curado excepcionales a las composiciones de resina, dando como resultado materiales curados con alta resistencia al calor. Sin embargo, debido a los problemas con la estabilidad en almacenamiento, la extensión de la vida útil controlando la basicidad está investigándose a través de la formación de complejos metálicos y diversos tipos de sales de ácidos. Los inventores han presentado solicitudes de patente (publicaciones de solicitud de patente japonesa Nos. 9-12683 y 2000-297094) en las que se proporcionaría una mezcla de las fórmulas generales (1), (2) y (3) a continuación o un agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo imidazol expresado por la fórmula general (4) como agentes de curado para resinas epoxídicas, composiciones de resina epoxídica curables que tienen propiedades de adhesión excepcionales. Sin embargo, estos agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo imidazol son desventajosos por tener una mala estabilidad en almacenamiento de la misma manera que la tienen los imidazoles convencionales.

El documento WO 01/77119 A1 da a conocer sales de productos de reacción de imidazol con ácidos monocarboxílicos orgánicos, sales que pueden potenciar la adhesión entre resinas y metales que incluyen cobre, acero y aluminio o materiales inorgánicos que incluyen fibra de vidrio, sílice, óxido de aluminio e hidróxido de aluminio. Se da a conocer además un procedimiento para preparar estas sales, tratamientos de superficie, aditivos para resinas y composiciones de resina que contienen estas sales. Las sales se preparan haciendo reaccionar un imidazol con un compuesto de silano que porta glicidoxilo a aproximadamente de 80°C a 200°C y luego con un ácido monocarboxílico orgánico a de 50°C a 200°C.

El documento JP 10 273492 A se refiere a un producto de reacción derivado de carboxilato orgánico de imidazol, a su producción y a un agente de curado epoxídico que usa el mismo. Para esto, una resina epoxídica que comprende un producto de reacción preparado haciendo reaccionar un compuesto de imidazol con un compuesto de 3-glicidoxi-propilsilano y luego haciendo reaccionar el producto de reacción con un ácido carboxílico polifuncional orgánico. La reacción se lleva a cabo a 80°C-200°C y posteriormente tratando el producto con un ácido carboxílico polifuncional orgánico (por ejemplo ácido málico) a 50°C-200°C para dar el producto de reacción derivado de carboxilato orgánico de imidazol objetivo que tiene una excelente estabilidad en almacenamiento y es útil como agente de curado o estimulador de curado para una resina epoxídica de tipo monocomponente que tiene un tiempo de empleo útil prolongado.

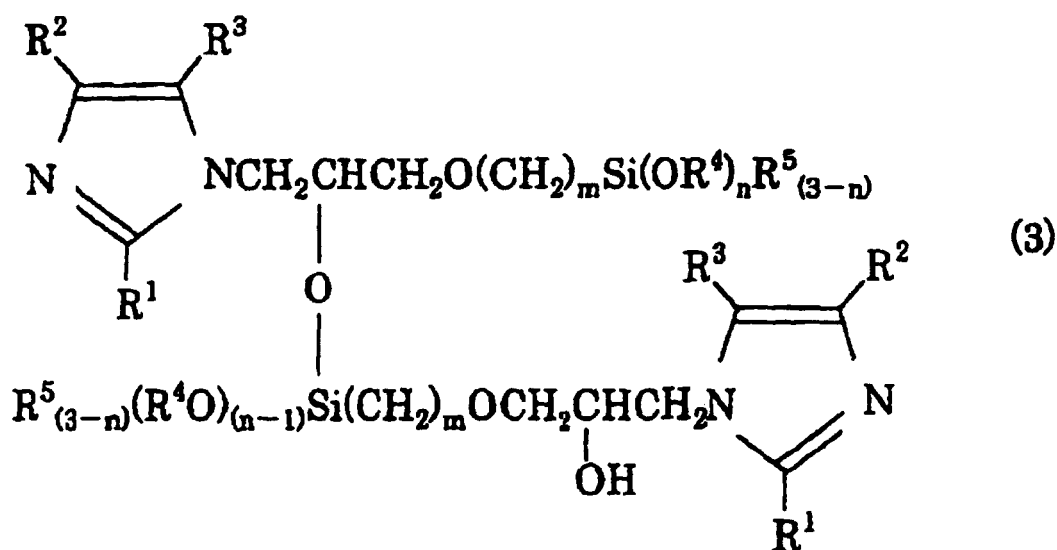
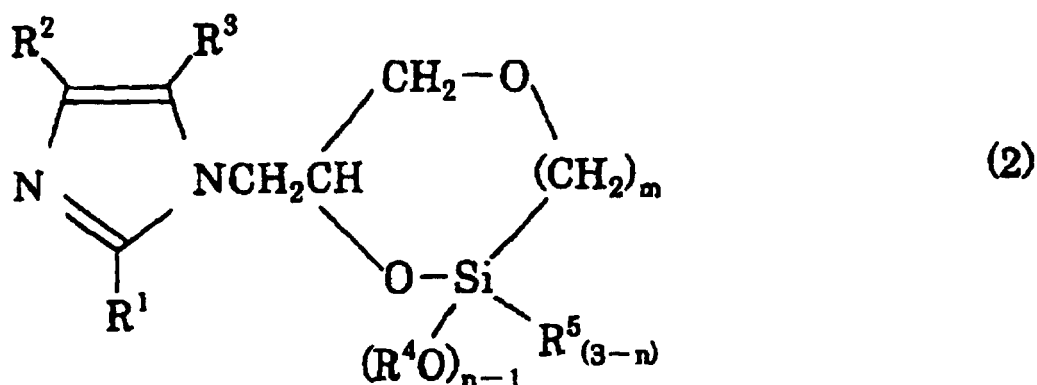
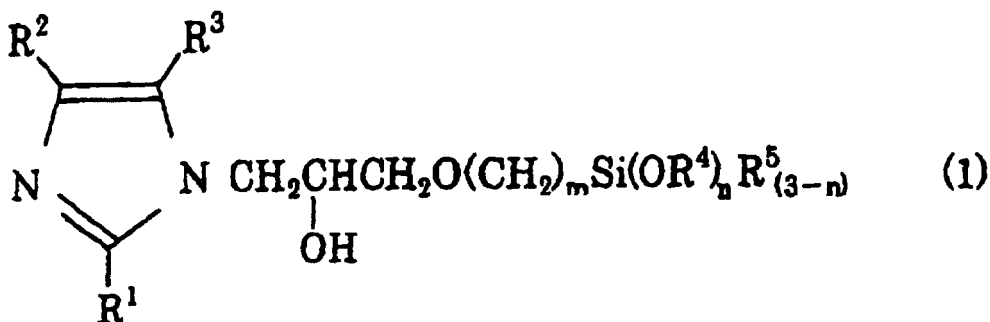
La mala estabilidad en almacenamiento cuando se mezcla con una resina epoxídica también es un problema con agentes de acoplamiento de silano tales como agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo amino (productos comerciales), agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo dialquilamino (publicaciones de solicitud de patente japonesa Nos. 9-295988, 9-296135 y 9-295989), agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo monometilamino (productos comerciales), agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo bencimidazol (publicación de solicitud de patente japonesa No. 6-279458), agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo benzotriazol (publicación de solicitud de patente japonesa No. 6-279463) o agentes de acoplamiento de silano que contienen un anillo de piridina (publicaciones de solicitud de patente japonesa Nos. 9-295990 y 9-295991).

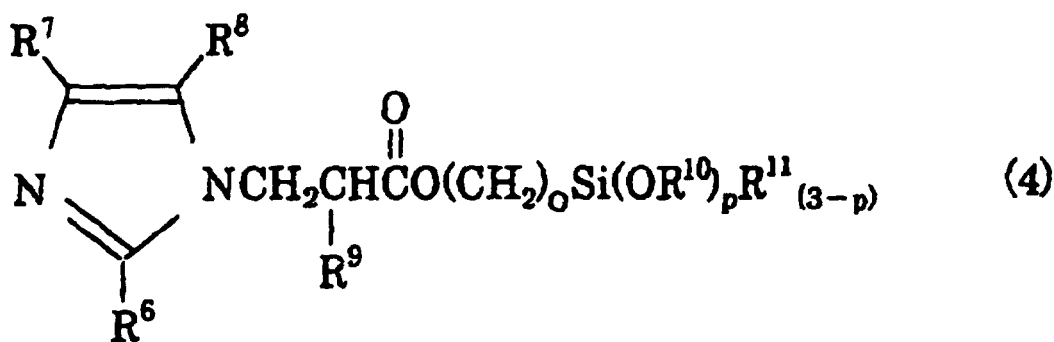
Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de carboxilato orgánico que es sólida a temperatura ambiente, permanece estable y tiene un vida útil prolongada cuando se mezcla con resina epoxídica sin comprometer las características de adhesión mejoradas de los agentes de acoplamiento de silano mencionados anteriormente con respecto a resinas epoxídicas apropiadas, funde a una temperatura determinada y tiene una funcionalidad de acoplamiento de silano que puede contribuir a la reacción de curado de las resinas epoxídicas; proporcionar un método para producir la misma; y proporcionar un aditivo para resina epoxídica y una composición de resina epoxídica que contiene el mismo.

Como resultado de una investigación extensa, los inventores descubrieron que una composición de carboxilato orgánico y agente de acoplamiento de silano básico obtenida mediante un método específico no sólo tenía propiedades de curado excepcionales y estabilidad en almacenamiento como aditivo para resina epoxídica, sino que también proporcionaba un aumento significativo de las propiedades de adhesión. La presente invención se basa en este descubrimiento y puede resumirse tal como sigue.

- [1] Una composición de carboxilato orgánico que es sólida a temperatura ambiente, habiéndose obtenido dicha composición calentando y mezclando un agente de acoplamiento de silano básico, que está compuesto por un compuesto o una mezcla de dos o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos expresados por las fórmulas generales (1) a (4) a continuación, o al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo amino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo dialquilamino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo monometilamino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo bencimidazol, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo benzotriazol y agentes de acoplamiento de silano que contienen un anillo de piridina,



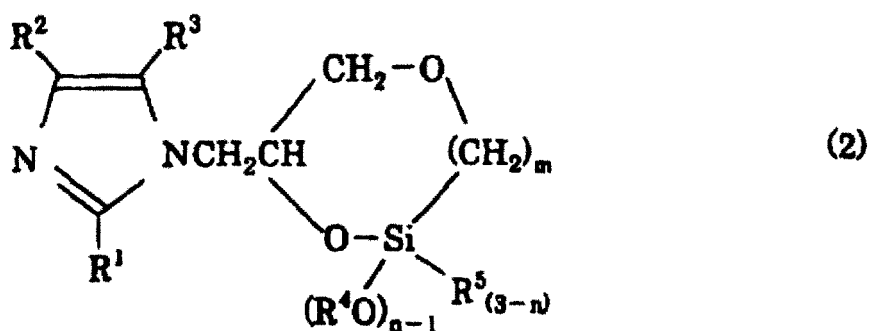
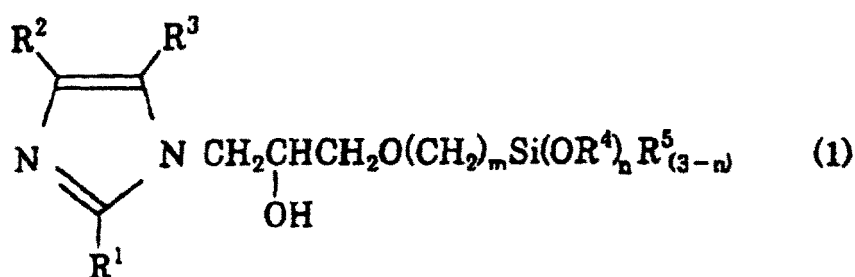


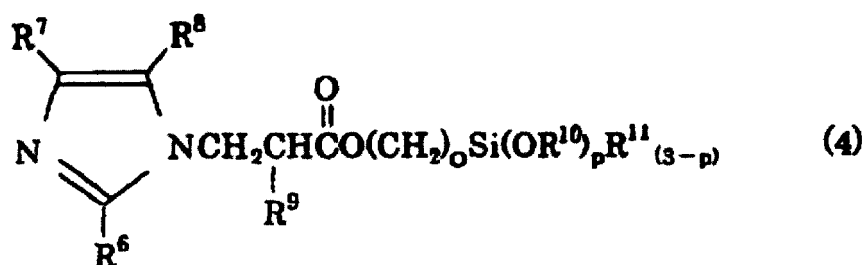
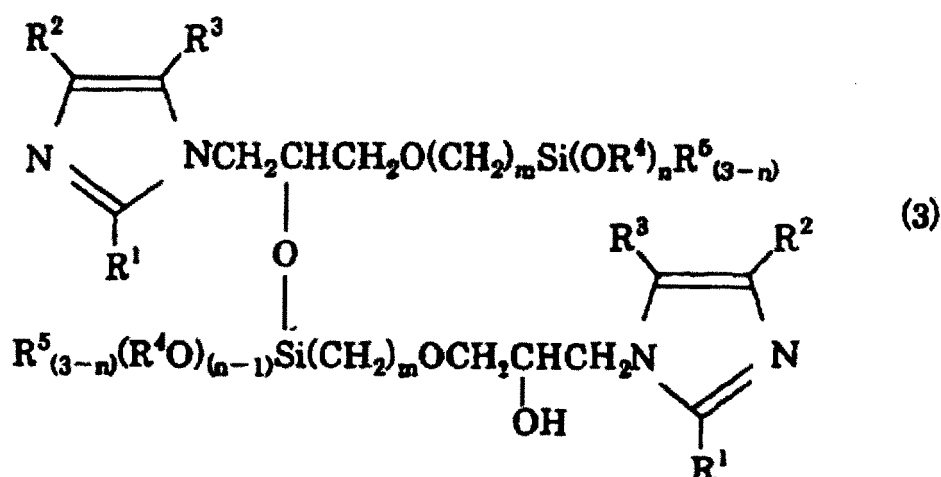
en los que en las fórmulas (1) a (3), R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno hidrógeno, un grupo vinilo o un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y R^2 y R^3 pueden formar un anillo aromático; R^4 y R^5 representan cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; y m y n son números enteros de 1 a 10 y de 1 a 3, respectivamente, y

en los que en la fórmula (4), R⁶, R⁷ y R⁸ representan cada uno hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo fenilo, o un grupo bencilo, y R⁷ y R⁸ pueden unirse y formar un anillo aromático; R⁹ representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; R¹⁰ y R¹¹ representan cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; y o y p son números enteros de 1 a 10 y de 1 a 3, respectivamente y

un compuesto de amina que tiene un punto de reblandecimiento o punto de fusión de 40°C o superior junto con un ácido carboxílico orgánico.

- [2] Un método para producir una composición de carboxilato orgánico que es sólida a temperatura ambiente, comprendiendo el método calentar y mezclar un agente de acoplamiento de silano básico, que está compuesto por un compuesto o una mezcla de dos o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos expresados por las fórmulas generales (1) a (4) a continuación, o al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo amino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo dialquilamino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo monometilamino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo bencimidazol, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo benzotriazol y agentes de acoplamiento de silano que contienen un anillo de piridina.





en los que en las fórmulas (1) a (3), R¹, R² y R³ representan cada uno hidrógeno, un grupo vinilo o un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y R² y R³ pueden formar un anillo aromático; R⁴ y R⁵ representan cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono;

y m y n son números enteros de 1 a 10 y de 1 a 3, respectivamente, y

en los que en la fórmula (4), R⁶, R⁷ y R⁸ representan cada uno hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo fenilo o un grupo bencilo, y R⁷ y R⁸ pueden unirse y formar un anillo aromático; R⁹ representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; R¹⁰ y R¹¹ representan cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; y o y p son números enteros de 1 a 10 y de 1 a 3, respectivamente,

y un compuesto de amina que tiene un punto de reblandecimiento o punto de fusión de 40°C o superior junto con un ácido carboxílico orgánico.

[3] Una composición de resina epoxídica, que contiene la composición de carboxilato orgánico según [1].

[4] Un aditivo para resina epoxídica, que contiene la composición de carboxilato orgánico según [1].

La presente invención se describirá en más detalle a continuación en el presente documento.

El agente de acoplamiento de silano básico usado en la producción de la composición de carboxilato orgánico de la presente invención es un único compuesto o una mezcla de dos o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos expresados por las fórmulas generales (1) a (4) anteriormente, o al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo amino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo dialquilamino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo monometilamino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo bencimidazol, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo benzotriazol y agentes de acoplamiento de silano que contienen un anillo de piridina.

Los compuestos expresados por las fórmulas generales (1) a (3) anteriormente pueden sintetizarse basándose en el método dado a conocer en la publicación de solicitud de patente japonesa No. 5-186479. El compuesto expresado por la fórmula general (4) anteriormente puede sintetizarse basándose en el método dado a conocer en la publicación de solicitud de patente japonesa No. 2000-297094. Los compuestos de las fórmulas generales (1) a (3) anteriormente pueden obtenerse como mezclas de la manera descrita en la publicación de solicitud de patente japonesa No. 5-186479, de modo que no hay ninguna necesidad particular de separar las mezclas, y los compuestos deben usarse preferiblemente tal como están en la forma de tales mezclas.

Los agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo amino incluyen (3-aminopropil)trimetoxisilano, (3-aminopropil)triethoxisilano, (3-aminopropil)dimetoximetilsilano, (3-aminopropil)dietoximetilsilano y *N*-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano. Los agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo monometilamino incluyen *N*-metilaminopropiltrimetoxisilano y *N*-metilaminopropiltriethoxisilano. Los agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo dialquilamino incluyen los dados a conocer en las publicaciones de solicitud de patente japonesa Nos. 9-295988, 9-296135 y 9-295989. Entre éstos, se prefieren particularmente los agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo dimetilamino. Los agentes de acoplamiento de silano que contienen benzotriazol incluyen los dados a conocer en la publicación de patente japonesa No. 6-279463, los agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo bencimidazol incluyen los dados a conocer en la publicación de solicitud de patente japonesa No. 6-279458 y los agentes de acoplamiento de silano que contienen un anillo de piridina incluye los dados a conocer en las publicaciones de solicitud de patente japonesa Nos. 9-295990 y 9-295991.

La composición de carboxilato orgánico de la presente invención se obtiene mediante un procedimiento en el que el agente de acoplamiento de silano básico y un compuesto de amina con un punto de reblandecimiento o punto de fusión de 40°C o superior se calientan y se mezclan con un ácido carboxílico orgánico a 50-200°C. Si el punto de reblandecimiento o punto de fusión es inferior a 40°C, el producto resultante es menos susceptible al endurecimiento y el producto endurecido es menos susceptible a la pulverización.

Los ejemplos de compuestos de amina con un punto de reblandecimiento o punto de fusión de 40°C o superior incluyen compuestos de imidazol, aminas aromáticas, aminas alifáticas, diciandiamidas, hidrazidas de ácido orgánico y poliaminas modificadas. Ejemplos específicos de los mismos se describen en "Recent Development of Epoxy Resin Hardener" (recopilado bajo la supervisión de Hiroshi Kakiuchi, publicado por CMC, 1994).

Los ejemplos de compuestos de imidazol incluyen 1H-imidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol y 1-cianoetil-undecilimidazol.

Puede usarse como ácido carboxílico orgánico un ácido carboxílico saturado alifático, un ácido carboxílico insaturado alifático o un ácido carboxílico aromático. Los ácidos carboxílicos orgánicos deseables de entre éstos incluyen ácido maleico, ácido itacónico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido isobutírico, ácido octílico, ácido fórmico, ácido glioxílico, ácido crotónico, ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido toluico, ácido fenilacético, ácido *p*-*t*-butilbenzoico, ácido trimelítico; anhídrido trimelítico, ácido cis-4-ciclohexenodicarboxílico, ácido 2-octenilsuccínico, ácido 2-dodecenilsuccínico y ácido piromelítico.

La razón molar de reacción del agente de acoplamiento de silano básico, el compuesto de amina con un punto de reblandecimiento o punto de fusión de 40°C o superior y el ácido carboxílico orgánico debe ser preferiblemente de manera que al menos un grupo carboxilo por mol del ácido carboxílico orgánico forme una sal con una base. La razón molar del número de moles combinado del agente de acoplamiento de silano básico y el compuesto de amina con un punto de reblandecimiento o punto de fusión de 40°C o superior y el ácido carboxílico orgánico debe ser de 1:0,1 a 1:5, y preferiblemente de 1:0,2 a 1:2. La razón molar del agente de acoplamiento de silano básico y el compuesto de amina con un punto de reblandecimiento o punto de fusión de 40°C o superior debe establecerse de manera que la composición de carboxilato orgánico obtenida mediante el procedimiento de calentar y mezclar se encuentre en forma sólida a temperatura ambiente. Por tanto, la razón se selecciona de un intervalo de 5:1 a 1:5. La composición es menos probable que se encuentre en forma sólida a temperatura ambiente si la razón molar del agente de acoplamiento de silano básico supera este intervalo, y las funciones de acoplamiento de silano resultantes son inadecuadas si la razón molar del compuesto de amina con un punto de reblandecimiento o punto de fusión de 40°C o superior supera este intervalo.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

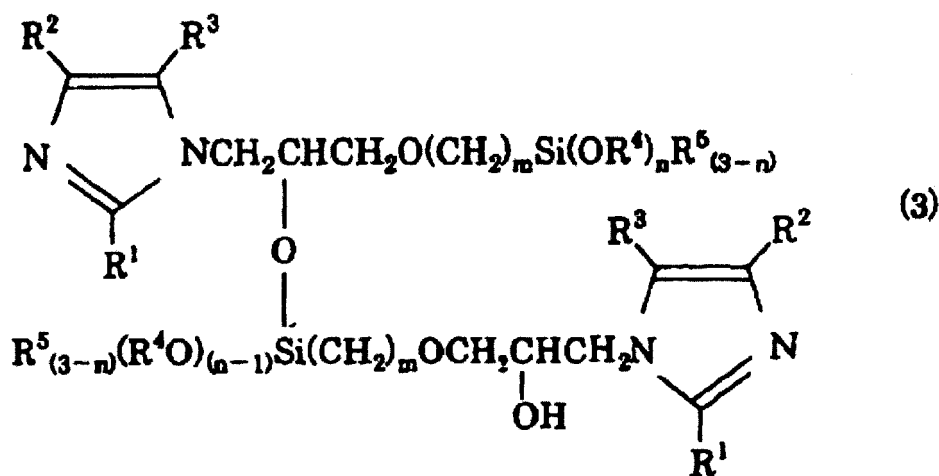
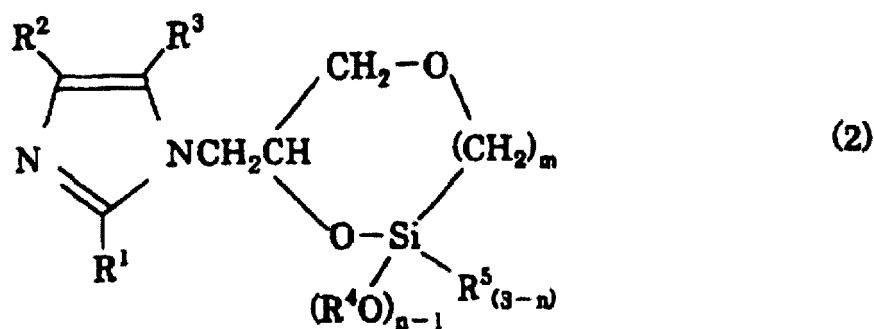
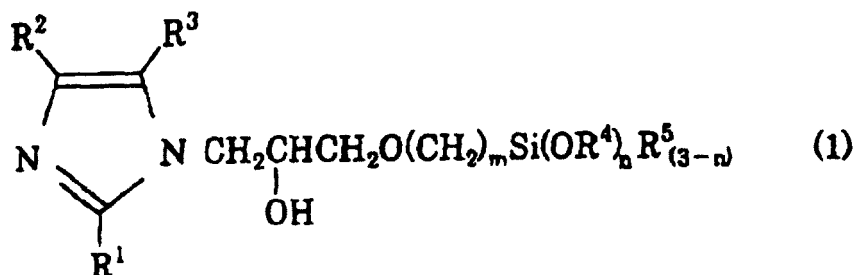
A continuación en el presente documento se mostrarán ejemplos y la presente invención se describirá en más detalle. En los ejemplos siguientes "partes" indican "partes en peso".

Síntesis de la composición de carboxilato orgánico

Ejemplo 1

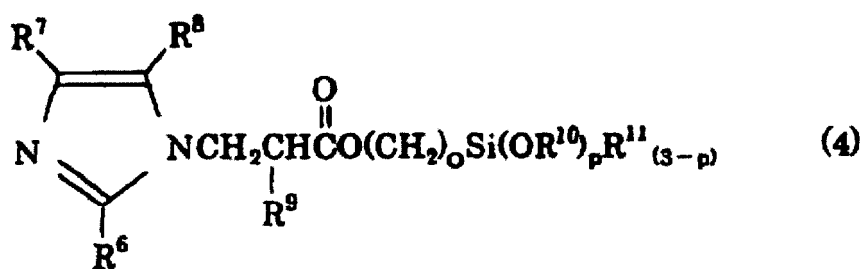
Se fundieron 13,62 g (0,2 moles) de imidazol a 95°C y se añadieron 47,27 g (0,2 moles) de (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano gota a gota al mismo durante un periodo de 30 minutos mientras se agitaba en una atmósfera de argón. Tras la adición, se hizo reaccionar adicionalmente el producto durante una hora a una temperatura de 95°C, proporcionando un agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo imidazol que comprende una mezcla de los compuestos representados por las fórmulas químicas (1), (2) y (3) a continuación. En las fórmulas (1), (2) y (3) a continuación, R¹, R² y R³ son H; R⁴ es CH₃; n es 3; y m es 3. Se calentaron y se mezclaron a 160°C 12,16 g (0,04 moles) del agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo imidazol así obtenido, 8,64 g (0,06 moles) de 2-fenilimidazol (punto de fusión: 137-147°C) y 21,0 g (0,1 moles) de ácido trimelítico, se continuó la reacción durante una hora y se enfrió el producto hasta temperatura ambiente, proporcionando una composición de trimelitato

de imidazol que era sólida a temperatura normal. Se molió el producto sólido así obtenido con un mortero y se clasificó mediante un tamiz con aberturas de orificio de 90 micrómetros para proporcionar la Muestra No. 1 pulverizada.



Ejemplo 2

Se mezclaron y se hicieron reaccionar a 100°C durante 11 horas 13,6 g (0,2 moles) de imidazol y 24,8 g (0,1 moles) de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se añadieron 100 ml de acetato de etilo y se eliminó el exceso de imidazol lavando el producto tres veces en 100 ml de agua desionizada. Se añadieron tamices moleculares al producto y se secó la disolución de acetato de etilo durante la noche. Posteriormente, se eliminó por destilación el acetato de etilo en un rotavapor y se obtuvo el agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo imidazol expresado por la fórmula (4) a continuación. En la fórmula, R^6 , R^7 y R^8 son H; R^9 es CH_3 ; R^{10} es CH_3 ; o es 3; y p es 3. Se calentaron y se mezclaron a 160°C 12,64 g (0,04 moles) del agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo imidazol así obtenido, 8,64 g (0,06 moles) de 2-fenilimidazol (punto de fusión: 137-147°C) y 21,0 g (0,1 moles) de ácido trimelítico, se continuó la reacción durante una hora y se enfrió el producto hasta temperatura ambiente, proporcionando una composición de trimelitato de imidazol que era sólida a temperatura normal. Se molió el producto sólido así obtenido con un mortero y se clasificó mediante un tamiz con aberturas de orificio de 90 micrómetros para proporcionar la Muestra No. 2 pulverizada.



Evaluación de las propiedades de adhesión

Ejemplo 3

Se prepararon las composiciones de resina epoxídica que contenían las Muestras Nos. 1 y 2 obtenidas en los ejemplos 1 y 2 y se evaluó el efecto sobre las propiedades de adhesión.

Composición de resina epoxídica

Resina epoxídica de tipo bisfenol A (Epikote 828, fabricado por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.): 100 partes en peso

Diciandiamida (AH-154, fabricado por Ajinomoto Co., Inc.): 5 partes en peso

2-Etil-4-metilimidazol (2E4MZ, fabricado por Shikoku Chemicals Corp.): 1 parte en peso

Muestra No. 1 ó 2: 1 parte en peso

Material de soporte: SUS304 (pulido con papel abrasivo número 240 (según la norma JIS K6848) inmediatamente antes de su uso y usado tras limpiarse con acetona)

Dimensiones 100 x 25 x 2 de espesor (mm)

Condiciones de curado: 100°C x 1 hora + 150°C x 1 hora

Método de evaluación: La composición de resina epoxídica se intercaló entre dos hojas de soporte SUS304 y se midió la resistencia adhesiva al cizallamiento a una velocidad de cruceta de 1 mm/min. por medio de un instrumento para pruebas de tracción tras calentar y curar (según la norma JIS K6850).

Los resultados de la evaluación así obtenidos se muestran en la tabla 1.

Ejemplos comparativos 1 y 2

Se prepararon y se evaluaron las composiciones de resina epoxídica y los materiales unidos como ejemplos comparativos de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto que no se añadió la muestra usada en el ejemplo 3 (ejemplo comparativo 1) y se añadió una parte de (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano (ejemplo comparativo 2) en lugar de la muestra mencionada anteriormente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

Efectos de la adición de las Muestras Nos. 1 y 2 sobre la resistencia adhesiva al cizallamiento

	Aditivo	Resistencia adhesiva al cizallamiento (kN/cm ²)
Ejemplo 3	Muestra No. 1	1,38
	Muestra No. 2	1,36
Ejemplo comparativo 1	Ningún aditivo	1,02
Ejemplo comparativo 2	(3-Glicidoxipropil)-trimetoxisilano	1,11

ES 2 334 116 T3

Evaluación de las características mecánicas del material curado

Ejemplo 4

- 5 Se preparó un material curado de resina epoxídica que contenía cada una de las Muestras Nos. 1 y 2, que se obtuvieron en los ejemplos 1 y 2 y se evaluó el efecto sobre las características mecánicas.

Composición de resina epoxídica

- 10 Resina epoxídica de tipo bisfenol A (Epikote 828, fabricado por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.): 100 partes en peso
- Diciandiamida (AH-154, fabricado por Ajinomoto Co., Inc.): 5 partes en peso
- 15 2-Etil-4-metilimidazol (2E4MZ, fabricado por Shikoku Chemicals Corp.): 1 parte en peso
- Muestra No. 1 ó 2: 1 parte en peso
- Carga de sílice granular (RD-8, fabricado por Tatsumori K.K.): 100 partes en peso
- 20 Dimensiones del material curado: 80 x 10 x 4 de espesor (mm)
- Condiciones de curado: 100°C x 1 hora + 150°C x 1 hora
- 25 Método de evaluación: se midió la resistencia a la flexión en tres puntos a una velocidad de cruceta de 2 mm/min. en el punto de carga (según la norma JIS K6911).

Los resultados de la evaluación así obtenidos se muestran en la tabla 2.

30

Ejemplos comparativos 3 y 4

- 35 Se prepararon y se evaluaron los materiales curados de resina epoxídica como ejemplos comparativos de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto que no se añadió la muestra usada en el ejemplo 4 (ejemplo comparativo 3) y se añadió una parte de (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano (ejemplos comparativo 4) en lugar de la muestra mencionada anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 2.

40

TABLA 2

Efectos de la adición de las Muestras Nos. 1 y 2 sobre la resistencia a la flexión de los materiales curados

Ejemplo 4	Aditivo	Resistencia a la flexión (N/mm ²)
	Muestra No. 1	99,1
	Muestra No. 2	98,2
Ejemplo comparativo 3	Ningún aditivo	84,1
50 Ejemplo comparativo 4	(3-Glicidoxipropil)-trimetoxisilano	90,2

Evaluación de la estabilidad en almacenamiento y aceleración del curado

55

Ejemplo 5

- 60 Se preparó la composición de resina epoxídica mostrada a continuación añadiendo cada una de las Muestras Nos. 1 y 2, y se evaluó esta composición para determinar la estabilidad en almacenamiento basándose en el cambio de la viscosidad durante el almacenamiento a temperatura ambiente. También se evaluó la aceleración de curado midiendo el tiempo de gelificación en una placa caliente que se fijó a 150°C. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Composición de resina epoxídica

- 65 Resina epoxídica de tipo bisfenol A (Epikote 828, fabricado por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.): 100 partes en peso

ES 2 334 116 T3

Diciandiamida (AH-154, fabricado por Ajinomoto Co., Inc.): 5 partes en peso

Muestra número 1 ó 2: 5 partes en peso

5 Ejemplos comparativos 5 y 6

10 Se prepararon y se evaluaron las composiciones de resina epoxídica como ejemplos comparativos de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto que se añadió una parte de 2-etil-4-metilimidazol (2E4MZ, fabricado por Shikoku Chemicals Corp.) (ejemplo comparativo 5) en lugar de la Muestra No. 1 ó 2 usada en el ejemplo 5 y que no se añadieron las muestras mencionadas anteriormente (ejemplo comparativo 6). Los resultados de evaluación de muestras en la tabla 3.

15 TABLA 3

Efectos de la adición de las Muestras Nos. 1 y 2 sobre la estabilidad en almacenamiento de composiciones de resina epoxídica

	Aditivo	Estabilidad en almacenamiento (cambio de viscosidad)	Aceleración de curado (tiempo de gelificación)
25	Muestra No. 1	Ningún cambio de viscosidad durante el almacenamiento durante 10 días	10 min. y 23 s
	Muestra No. 2		7 min. y 54 s
	2-Etil-4-metilimidazol	Endurecido debido al almacenamiento durante 10 días	2 min. y 11 s
30	Ningún aditivo	Ningún cambio de viscosidad durante el almacenamiento durante 10 días	20 min. y 28 s

Evaluación del reblandecimiento térmico

35 Ejemplo 6

Se evaluaron las propiedades del reblandecimiento térmico de las Muestras Nos. 1 y 2 usando una placa caliente de temperatura controlada. Los resultados se muestran en la tabla 4.

40 TABLA 4

Evaluación de las propiedades del reblandecimiento térmico de las Muestras Nos. 1 y 2

Muestra número	Temperatura de reblandecimiento térmico (°C)
1	110°C
2	90°C

55

60

65

ES 2 334 116 T3

Síntesis y evaluación de la adhesión de las composiciones de carboxilato orgánico

Ejemplos 7-17

- 5 Se prepararon las composiciones de carboxilato orgánico y se obtuvieron las Muestras Nos. 3-13 de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto para el uso de agentes de acoplamiento de silano básicos, compuestos de amina con un punto de reblandecimiento o punto de fusión de 40°C o superior y ácidos carboxílicos orgánicos mostrados en la tabla 5 a continuación.

TABLA 5

Muestra No.	
3	(3-Aminopropil)trimetoxisilano: 0,04 moles 2-Fenilimidazol (punto de fusión: 137-147°C): 0,06 moles Ácido trimelítico: 0,1 moles
4	N-metilaminopropiltrimetoxisilano: 0,04 moles 2-Fenilimidazol (punto de fusión: 137-147°C): 0,06 moles Ácido trimelítico: 0,1 moles
5	Agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo benzotriazol sintetizado en el ejemplo 1 de la publicación de solicitud de patente japonesa número 6-279463: 0,04 moles 2-Fenilimidazol (punto de fusión: 137-147°C): 0,06 moles Ácido trimelítico: 0,1 moles
6	Dimetilaminosilano sintetizado en el ejemplo de referencia 1 de la publicación de solicitud de patente japonesa No. 9-296135: 0,04 moles 2-Fenilimidazol (punto de fusión: 137-147°C): 0,06 moles Ácido trimelítico: 0,1 moles
7	Agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo bencimidazol sintetizado en el ejemplo 1 de la publicación de solicitud de patente japonesa No. 6-279458: 0,04 moles 2-Fenilimidazol (punto de fusión: 137-147°C): 0,06 moles Ácido trimelítico: 0,1 moles
8	Agente de acoplamiento de silano que contiene un anillo de piridina sintetizado en el ejemplo 1 de la publicación de solicitud de patente japonesa No. 9-295991: 0,04 moles 2-Fenilimidazol (punto de fusión: 137-147°C): 0,06 moles Ácido trimelítico: 0,1 moles
9	Agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo imidazol obtenido de la misma manera que en el ejemplo 1: 0,04 moles Diaminodifenilmetano (punto de fusión 89°C): 0,06 moles Ácido trimelítico: 0,1 moles
10	Agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo imidazol obtenido de la misma manera que en el ejemplo 1: 0,04 moles Diaminodiciclohexilmetano (punto de fusión 40°C): 0,06 moles Ácido trimelítico: 0,1 moles
11	Agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo imidazol obtenido de la misma manera que en el ejemplo 1: 0,04 moles Diciandiamida (punto de fusión 207-210°C): 0,06 moles Ácido trimelítico: 0,1 moles
12	Agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo imidazol obtenido de la misma manera que en el ejemplo 1: 0,04 moles Hidrazida adípica (punto de fusión 178°C): 0,06 moles Ácido trimelítico: 0,1 moles
13	Agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo imidazol obtenido de la misma manera que en el ejemplo 1: 0,04 moles Poliamina modificada (poliaminoimida obtenida a partir de ácido tetracarboxílico, ATI-2) (punto de fusión 270°C): 10 g Ácido trimelítico: 0,1 moles

ES 2 334 116 T3

Usando las muestras así obtenidas se produjeron las composiciones de resina epoxídica y se evaluó la resistencia adhesiva al cizallamiento de la misma manera que en el ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla 6 a continuación.

TABLA 6

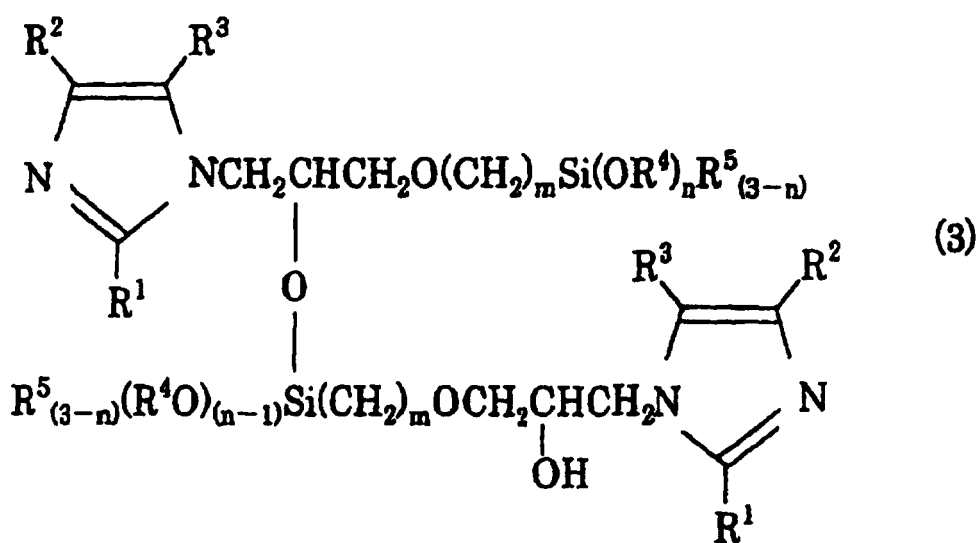
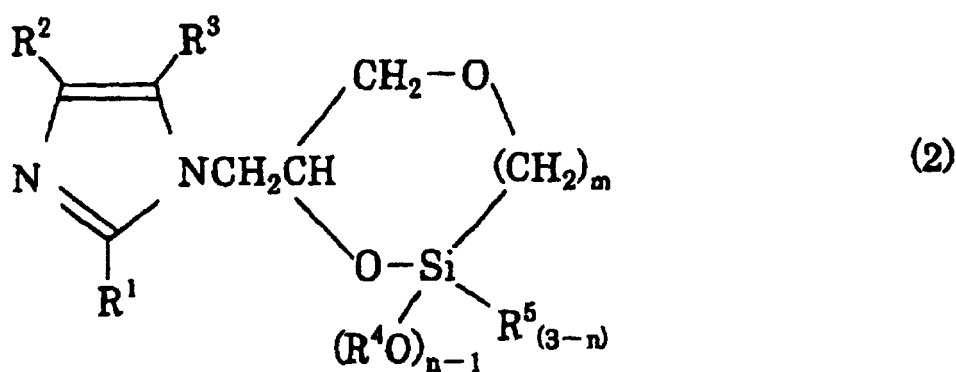
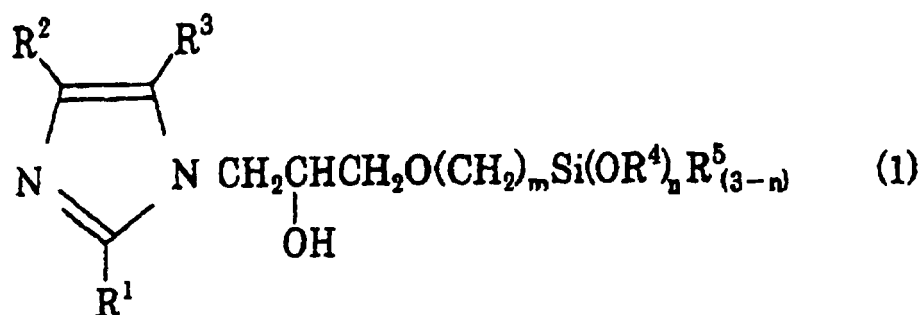
	Aditivo	Resistencia adhesiva al cizallamiento (kN/cm ²)
Ejemplo 7	Muestra 3	1,24
Ejemplo 8	Muestra 4	1,26
Ejemplo 9	Muestra 5	1,20
Ejemplo 10	Muestra 6	1,42
Ejemplo 11	Muestra 7	1,40
Ejemplo 12	Muestra 8	1,32
Ejemplo 13	Muestra 9	1,37
Ejemplo 14	Muestra 10	1,30
Ejemplo 15	Muestra 11	1,44
Ejemplo 16	Muestra 12	1,33
Ejemplo 17	Muestra 13	1,28

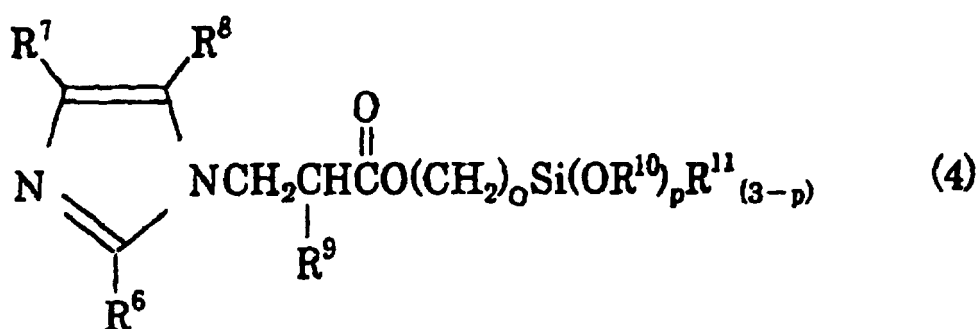
Aplicabilidad industrial

La composición de carboxilato orgánico de la presente invención es sólida a temperatura ambiente y puede funcionar como agente de acoplamiento de silano. Las aplicaciones de la misma incluyen no sólo funcionar como potenciador de la adhesión excepcional cuando se añade a una composición de resina de un solo componente, sino también poder conferir una vida útil prolongada debido a que es sólida a temperatura ambiente y a que tiene una estructura de carboxilato orgánico. La composición también puede pulverizarse y usarse en materiales de recubrimiento en polvo ya que la temperatura de reblandecimiento térmico de la misma es relativamente alta. Además, la adhesividad, las propiedades mecánicas y la estabilidad en almacenamiento de la composición permiten que se aplique esta composición a las composiciones de resina epoxídica requeridas en un amplio intervalo de posibles aplicaciones, incluyendo adhesivos, pinturas, laminados, piezas moldeadas, tarjetas de circuito impreso, laminados recubiertos de cobre, lámina de cobre recubierta de resina, materiales de recubrimiento de chips semiconductores, materiales de montaje de chips semiconductores, fotoprotectores, protectores frente a la soldadura y protectores de películas secas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de carboxilato orgánico que es sólida a temperatura ambiente, habiéndose obtenido dicha composición calentando y mezclando un agente de acoplamiento de silano básico, que está compuesto por un compuesto o una mezcla de dos o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos expresados por las fórmulas generales (1) a (4) a continuación, o al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo amino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo dialquilamino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo monometilamino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo bencimidazol, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo benzotriazol y agentes de acoplamiento de silano que contienen un anillo de piridina,



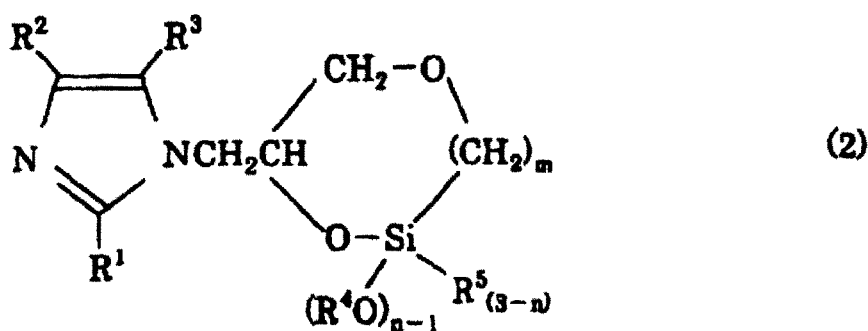
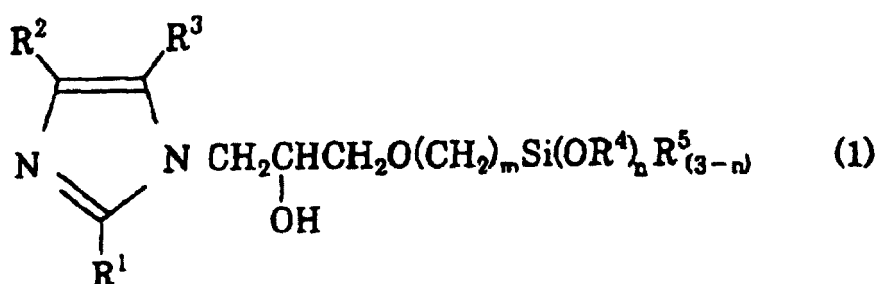


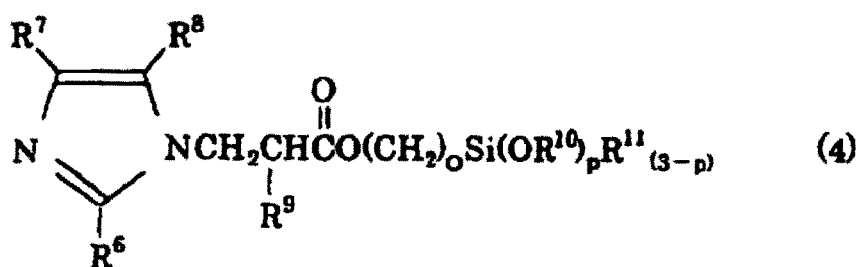
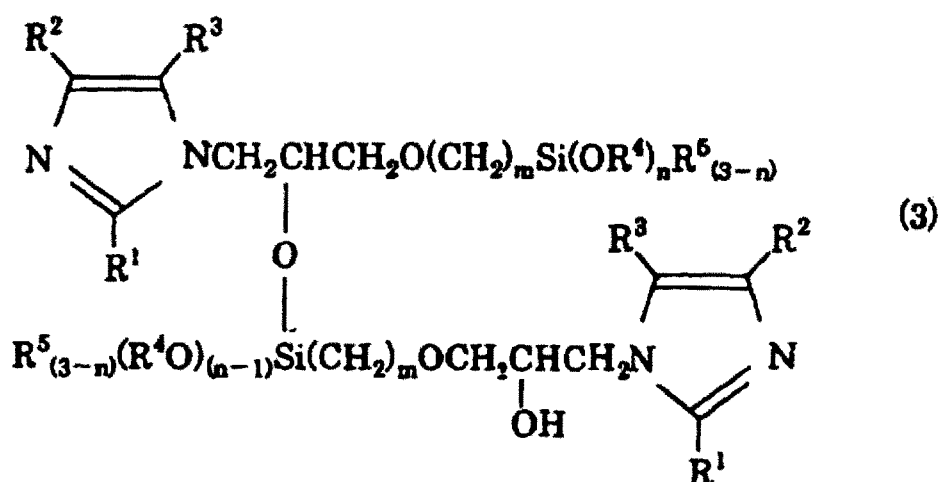
en los que en las fórmulas (1) a (3), R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno hidrógeno, un grupo vinilo o un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y R^2 y R^3 pueden formar un anillo aromático; R^4 y R^5 representan cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; y m y n son números enteros de 1 a 10 y de 1 a 3, respectivamente, y

en los que en la fórmula (4), R^6 , R^7 y R^8 representan cada uno hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo fenilo o un grupo bencilo, y R^7 y R^8 pueden unirse y formar un anillo aromático; R^9 representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; R^{10} y R^{11} representan cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; y o y p son números enteros de 1 a 10 y de 1 a 3, respectivamente

y un compuesto de amina que tiene un punto de reblandecimiento o punto de fusión de 40°C o superior junto con un ácido carboxílico orgánico.

2. Método para producir una composición de carboxilato orgánico que es sólida a temperatura ambiente, comprendiendo el método calentar y mezclar un agente de acoplamiento de silano básico, que está compuesto por un compuesto o una mezcla de dos o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos expresados por las fórmulas generales (1) a (4) a continuación, o al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo amino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo dialquilamino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo monometilamino, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo bencimidazol, agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo benzotriazol y agentes de acoplamiento de silano que contienen un anillo de piridina,





en los que en las fórmulas (1) a (3), R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno hidrógeno, un grupo vinilo o un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y R^2 y R^3 pueden formar un anillo aromático; R^4 y R^5 representan cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; y m y n son números enteros de 1 a 10 y de 1 a 3, respectivamente, y

en los que en la fórmula (4), R^6 , R^7 y R^8 representan cada uno hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo fenilo o un grupo bencilo, y R^7 y R^8 pueden unirse y formar un anillo aromático; R^9 representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; R^{10} y R^{11} representan cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; y o y p son números enteros de 1 a 10 y de 1 a 3, respectivamente,

y un compuesto de amina que tiene un punto de reblandecimiento o punto de fusión de 40°C o superior junto con un ácido carboxílico orgánico.

3. Composición de resina epoxídica, que contiene la composición de carboxilato orgánico según la reivindicación 1.

4. Aditivo para resina epoxídica, que contiene la composición de carboxilato orgánico según la reivindicación 1.