(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2008 (18.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/152005 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 59/40 (2006.01) *C08G 59/68* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/057120

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2008 (06.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07110080.4 12. Juni 2007 (12.06.2007) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **WITTENBECHER, Lars** [DE/DE]; G 7, 18, 68159 Mannheim (DE). **MAASE, Matthias** [DE/US]; 27 Drake Road, New Jersey, 07945 (US). **DEGEN, Georg** [DE/DE]; Biengartenstr. 40, 64653 Lorsch (DE). **HENNINGSEN, Michael** [DE/DE]; Tulpenstr.7, 67227 Frankenthal (DE). **DÖRING, Manfred** [DE/DE]; Bienwaldstrasse 13, 76744 Wörth (DE). **ARNOLD, Ulrich** [DE/DE]; Hans-Rott-Weg 12, 76646 Bruchsal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

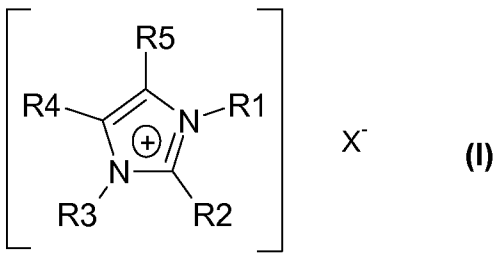
(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

(54) **Title:** CATALYST FOR CURING EPOXIDES

(54) **Bezeichnung:** KATALYSATOR FÜR DIE HÄRTUNG VON EPOXIDEN



(I)

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of 1, 3 substituted imidazolium salts of the formula (I), R1 and R3 independently representing an organic group having 1 to 20 C atoms, R2, R4, and R5 independently representing a H atom or an organic group having 1 to 20 C atoms, R4 and R5 also together being able to form an aliphatic or aromatic ring, and X representing a thiocyanate anion as a latent catalyst for curing compositions comprising epoxy compounds.

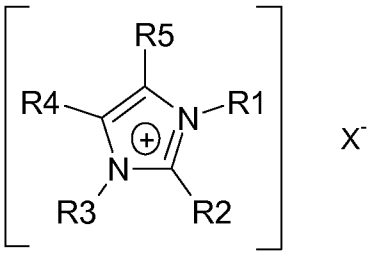
(57) **Zusammenfassung:** Verwendung von 1, 3 substituierten Imidazoliumsalzen der Formel (I) worin R1 und R3 unabhängig voneinander für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen R2, R4, und R5 unabhängig voneinander für ein H-Atom oder für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen, wobei R4 und R5 auch zusammen einen aliphatisehen oder aromatischen Ring ausbilden können, und X für ein Thiocyanat -Anion steht als latenter Katalysator für die Härtung von Epoxyverbindungen enthaltenden Zusammensetzungen.

WO 2008/152005 A1

Katalysator für die Härtung von Epoxiden

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von 1, 3 substituierten Imidazoliumsalzen der Formel I



worin

R1 und R3 unabhängig voneinander für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen

R2, R4,und R5 unabhängig voneinander für ein H-Atom oder für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen, wobei R4 und R5 auch zusammen einen aliphatischen oder aromatischen Ring ausbilden können, und

X für ein Thiocyanat -Anion steht

als latenter Katalysator für die Härtung von Epoxyverbindungen enthaltenden Zusammensetzungen.

Epoxyverbindungen werden zur Herstellung von Beschichtungen, als Klebstoff, zur Herstellung von Formkörpern und für viele andere Zwecke verwendet. Sie liegen dazu während der Verarbeitung im allgemeinen in flüssiger Form vor (als Lösungen in geeigneten Lösemitteln oder als flüssige, lösemittelfreie 100 % Systeme. Die Epoxyverbindungen sind im allgemeinen niedermolekular. Bei der Verwendung werden sie gehärtet. Es sind unterschiedliche Möglichkeiten zur Härtung bekannt. Ausgehend von Epoxyverbindungen mit mindestens zwei Epoxygruppen kann mit einer Aminoverbindung oder einer Säureanhydridverbindung mit mindestens zwei Amino- bzw. mindestens einer Anydridgruppe eine Härtung durch eine Polyadditionsreaktion (Kettenverlängerung) erfolgen. Amino- oder Säureanhydridverbindungen mit hoher Reaktivität werden im allgemeinen erst kurz vor der gewünschten Härtung zugesetzt. Es handelt sich daher um sogenannte zweikomponentige (2K) –Systeme.

Weiterhin können Katalysatoren für die Homo- oder Copolymerisation der Epoxyverbindungen verwendet werden. Bekannt sind Katalysatoren, die erst bei hohen Tempe-

raturen aktiv sind (latente Katalysatoren). Derartige latente Katalysatoren haben den Vorteil, dass einkomponentige (1K) Systeme möglich sind, d.h. die Epoxyverbindungen können die latenten Katalysatoren enthalten, ohne dass es zu einer unerwünschten frühzeitigen Härtung kommt.

Als latente Katalysatoren kommerziell erhältlich sind insbesondere Addukte des Bortrifluorids an Aminen (BF3-Monoethylamin), quaternäre Phosphonium-verbindungen und Dicyandiamid (DICY).

Im Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, Vol. 21, 633-638 (1983) wird die Verwendung von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen für diesen Zweck beschrieben. Bei ihrer Zersetzung oberhalb 175°C werden 1-Alkylimidazole freigesetzt, welche dann die Härtung bewirken. Variiert wurde die Struktur des Kations, als Anionen wurden die Halogenide Chlorid und Iodid eingesetzt.

Aus DE-A 2416408 sind Imidazolum-borate, wie Imidazolium-tetraphenylborat oder Imidazolium-tetra n-butylborat bekannt.

US 3 635 894 beschreibt 1,3 Dialkyl-imidazolium-salze mit Anionen, ausgewählt aus Chloriden, Bromiden und Iodiden als latente Katalysatoren für Epoxyverbindungen.

Kowalczyk and Spychaj, Polimery (Warsaw, Poland) (2003), 48(11/12), 833-835 beschreiben die Verwendung von 1-Butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborat als latenter Katalysator für Epoxyverbindungen. Die Wirkung des Katalysators setzt erst bei 190°C ein.

Sun, Zhang and Wong, Journal of Adhesion Science and Technology (2004), 18(1), 109-121 offenbaren die Verwendung von 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumhexafluorophosphat als latenter Katalysator. Die Wirkung setzt erst bei 196°C ein.

In JP 2004217859 werden Imidazolium-tetraalkyl-borate oder Imidazolium-dialkyl-dithiocarbamate verwendet. Die Aktivierung erfolgt durch Bestrahlung mit energiereichem Licht.

EP 0 458 502 offenbart eine Vielzahl unterschiedlichster Katalysatoren für Epoxyverbindungen. In der Auflistung findet sich auch das 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium- acetat (R1= Ethyl, R2=Methyl und R3 = Methyl in Formel I) und 1-Ethyl-2,3-dimethyl-imidazolium – acetat- essigsäure komplex.

Geeignete latente Katalysatoren sollen mit den Epoxyverbindungen gut mischbar sein. Die Mischungen sollen bei Raumtemperatur und üblichen Lagerbedingungen möglichst lange Zeit stabil sein, so dass sie sich als lagerfähige 1K Systeme eignen. Bei der

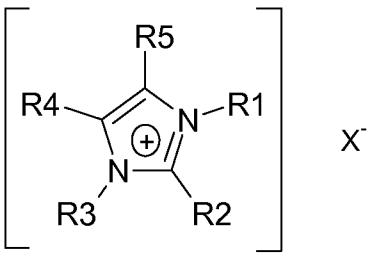
Verwendung aber sollen die für die Härtung benötigten Temperaturen nicht allzu hoch sein, insbesondere sollen sie deutlich kleiner um 200°C sein. Durch tiefere Härtungstemperaturen können Energiekosten eingespart werden und unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden. Trotz der niedrigeren Härtungstemperatur sollen die mechanischen und anwendungstechnischen Eigenschaften der gehärteten Systeme möglichst nicht schlechter werden. Gewünscht ist, das diese Eigenschaften (z.B. Härte, Flexibilität, Klebekraft etc) mindestens gleich gut sind oder sogar besser werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Imidazoliumsalze als latente Katalysatoren und Mischungen dieser Imidazoliumsalze und Epoxyverbindungen, welche die vorstehenden Anforderungen erfüllen.

Demgemäß wurde die oben definierte Verwendung der latenten Katalysatoren der Formel I und wurden Zusammensetzungen, welche die latenten Katalysatoren enthalten, gefunden.

Zu den Imidazoliumsalzen

Erfindungsgemäß werden 1, 3 substituierten Imidazoliumsalze der Formel I,



worin

R1 und R3 unabhängig voneinander für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen

R2, R4,und R5 unabhängig voneinander für ein H-Atom oder für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen, stehen, wobei R4 und R5 auch zusammen einen aliphatischen oder aromatischen Ring ausbilden können, und

X für ein Thiocyanat -Anion steht, verwendet.

R1 und R3 stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für einen organischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen. Der organische Rest kann auch noch weitere Heteroatome,

insbesondere Sauerstoffatome, vorzugsweise Hydroxylgruppen, Ethergruppen, Estergruppen oder Carbonylgruppen enthalten.

Insbesondere stehen R1 und R3 unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest, der außer Kohlenstoff und Wasserstoff allenfalls noch Hydroxylgruppen, Ethergruppen, Estergruppen oder Carbonylgruppen enthalten kann.

R1 und R3 stehen bevorzugt unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C- Atomen, insbesondere mit 1 bis 10 C-Atomen, der keine sonstigen Heteroatome, z.B. Sauerstoff oder Stickstoff, enthält. Der Kohlenwasserstoffrest kann aliphatisch (wobei auch ungesättigte aliphatische Gruppen eingeschlossen sind) oder aromatisch sein oder sowohl aromatische als auch aliphatische Gruppen enthalten.

Als Kohlenwasserstoffreste genannt seien z.B. die Phenylgruppe, Benzylgruppe, eine durch eine oder mehrere C1 bis C4 Alkylgruppen substituierte Phenylgruppe oder Benzylgruppe, Alkylgruppen und Alkenylgruppen, insbesondere die Allylgruppe.

Besonders bevorzugt stehen R1 und R3 unabhängig voneinander für eine C1 bis C10 Alkylgruppe, eine Allylgruppe oder eine Benzylgruppe. Als Alkylgruppe ist eine C1 bis C6 Alkylgruppe besonders bevorzugt, in einer besonderen Ausführungsform handelt es sich bei der Alkylgruppe um eine C1 bis C4 Alkylgruppe.

Ganz besonders bevorzugt stehen R1 und R3 unabhängig voneinander für eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.Butyl oder tert.Butylgruppe, eine Allylgruppe oder eine Benzylgruppe, wobei die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und n-Butylgruppe besondere Bedeutung haben.

In einer besonderen Ausführungsform stehen
R1 und R3 für eine Methylgruppe,
R1 und R3 für eine Ethylgruppe,
R1 für eine Methylgruppe und R3 für eine Ethylgruppe,
R1 für eine Methylgruppe und R3 für eine n Propylgruppe,
R1 für eine Methylgruppe und R3 für eine n Butylgruppe,
R1 für eine Methylgruppe und R3 für eine Allylgruppe,
R1 für eine Ethylgruppe und R3 für eine Allylgruppe,
R1 für eine Methylgruppe und R3 für eine Benzylgruppe,
R1 für eine Ethylgruppe und R3 für eine Benzylgruppe.

R2, R4,und R5 stehen unabhängig voneinander für ein H-Atom oder für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen, wobei R4 und R5 auch zusammen einen aliphatischen oder aromatischen Ring ausbilden können. Der organische Rest kann neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff

enthalten; vorzugsweise kann er Sauerstoff enthalten, insbesondere in Form von Hydroxylgruppen, Estergruppen, Ethergruppen oder Carbonylgruppen.

Insbesondere stehen R2, R4 und R5 unabhängig voneinander für ein H-Atom oder einen Kohlenwasserstoffrest, der außer Kohlenstoff und Wasserstoff allenfalls noch Hydroxylgruppen, Ethergruppen, Estergruppen oder Carbonylgruppen enthalten kann.

R2, R4 und R5 stehen bevorzugt unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C- Atomen, insbesondere mit 1 bis 10 C-Atomen, der keine sonstigen Heteroatome, z.B. Sauerstoff oder Stickstoff, enthält. Der Kohlenwasserstoffrest kann aliphatisch (wobei auch ungesättigte aliphatische Gruppen eingeschlossen sind) oder aromatisch sein oder sowohl aus aromatischen als auch aus aliphatischen Gruppen bestehen, wobei R4 und R5 auch einen aromatischen oder aliphatischen Kohlewasserstoffring ausbilden können, der gegebenenfalls durch weitere aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen substituiert sein kann (die Anzahl der C-Atome des gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrings einschließlich der Substituenten kann dabei vorzugsweise maximal 40, insbesondere maximal 20, besonders bevorzugt maximal 15 bzw. maximal 10 betragen).

Als Kohlenwasserstoffreste genannt seien z.B. die Phenylgruppe, eine Benzylgruppe, eine durch eine oder mehrere C1 bis C4 Alkylgruppen substituierte Phenylgruppe oder Benzylgruppe, Alkylgruppen, Alkenylgruppen und, im Falle, dass R4 und R5 einen Ring ausbilden, ein durch R4 und R5 ausgebildeter aromatischer 5 – oder 6 Ring, ein Cyclohexen – oder Cyclpenten, wobei diese Ringsysteme insbesondere durch eine oder mehrere C1 bis C10, insbesondere C1 bis C4 Alkylgruppen substituiert sein können.

Besonders bevorzugt stehen R2, R4 und R5 unabhängig voneinander für ein H-Atom, eine C1 bis C8 Alkylgruppe, eine C1-C8 Alkenylgruppe, z.B. eine Allygruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe.

Ganz besonders bevorzugt stehen R2, R4 und R5 unabhängig voneinander für ein H-Atom, eine Methyl-, Ethyl-, n Propyl-, Isopropyl-, n Butyl-, sec.-Butyl oder tert.-Butylgruppe, wobei die Methyl-, Ethyl-, n Propyl- und n Butylgruppe besondere Bedeutung haben.

In einer besonderen Ausführungsform steht R2 unabhängig von den anderen Resten R 4 und R5 und den übrigen Resten R1 und R3 für ein H-Atom. Imidazoliumsalze der Formel I, in denen R2 für ein H Atom steht, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhaft, sie haben eine gute Löslichkeit in den Epoxyverbindungen und eine hohe Wirksamkeit als latenter Katalysator.

In einer besonderen Ausführungsform stehen
R2, R4 und R5 für ein H-Atom,
R2 für ein H-Atom oder eine C1 bis C4 Alkylgruppe und R4, R5 für ein H-Atom oder eine C1 bis C4 Alkylgruppe.

Als Einzelfälle für die Kationen der Verbindungen der Formel I seien genannt:

1-Butyl-3-methyl-imidazolium (R1= Butyl, R3 = Methyl)
1-Butyl-3-ethyl-imidazolium (R1=Butyl, R3=Ethyl)
1,3-Di-methyl-imidazolium (R1= Methyl, R3 =Methyl)
1-Ethyl-3-methyl-imidazolium (R1=Ethyl, R3 =Methyl)
1-Ethyl-2,3 dimethyl- imidazolium (R1 =Ethyl, R2=Methyl, R3=Methyl)

X steht für ein Thiocyanat –Anion. Thiocyanat-Anionen sind auch unter der Bezeichnung Rhodanide bekannt. Sie können in den mesomeren Formen $(S - C \equiv N)^-$ oder $(S = C = N)^-$ vorliegen. Unter der Bezeichnung Thiocyanat wird jede der mesomeren Formen und auch deren Gemische verstanden.

Imidazoliumsalze der Formel I sind im Handel, z.B. von den Firmen BASF, Sigma Aldrich oder Merck erhältlich. Die Anionen der erhältlichen Salze können, wenn gewünscht leicht durch Ionenaustausch durch andere Anionen ersetzt werden.

Zu den Epoxyverbindungen

Die härtbare Zusammensetzung enthält Epoxyverbindungen. In Betracht kommen insbesondere Epoxyverbindungen mit 1 bis 10 Epoxygruppen, vorzugsweise mit mindestens 2 Epoxygruppen.

Besonders bevorzugt enthält die härtbare Zusammensetzung Epoxyverbindungen mit 2 bis 6, ganz besonders bevorzugt mit 2 bis 4 und insbesondere mit 2 Epoxygruppen.

Bei den Epoxygruppen handelt es sich insbesondere um Glycidylethergruppen, wie sie bei der Umsetzung von Alkoholgruppen mit Epichlorhydrin entstehen.

Bei den Epoxyverbindungen kann es sich um niedermolekulare Verbindungen, welche im allgemeinen ein mittleres Molgewicht Mn kleiner 1000 g/mol haben oder um höhermolekulare Verbindungen (Polymere) handeln. Es kann sich um aliphatische, auch cycloaliphatische Verbindungen oder um Verbindungen mit aromatischen Gruppen handeln.

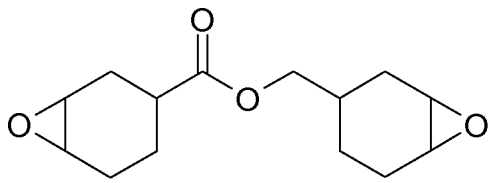
Insbesondere handelt es sich bei den Epoxyverbindungen um Verbindungen mit zwei aromatischen oder aliphatischen 6-Ringen oder deren Oligomere.

Technisch von Bedeutung sind Epoxyverbindungen, die durch Umsetzung des Epichlorhydrins mit Verbindungen, welche mindestens zwei reaktive H-Atome haben, insbesondere mit Polyolen, erhältlich sind

Technisch von besonderer Bedeutung sind Epoxyverbindungen, die durch Umsetzung des Epichlorhydrins mit Verbindungen, welche mindestens zwei, vorzugsweise zwei Hydroxylgruppen und zwei aromatische oder aliphatische 6-Ringe enthalten, erhältlich sind; als derartige Verbindungen genannt sei insbesondere Bisphenol A und Bisphenol F, sowie hydriertes Bisphenol A und Bisphenol F.

In Betracht kommen auch Umsetzungsprodukte des Epichlorhydrins mit anderen Phenolen, z.B. mit Kresolen oder Phenol-aldehyd-adukten, wie Phenolformaldehydharzen, insbesondere Novolaken.

Es sind natürlich auch Epoxyverbindungen geeignet, welche ihre Epoxyverbindungen nicht vom Epichlorhydrin ableiten. In Betracht kommen z.B. Epoxyverbindungen, welche Epoxgruppen durch Umsetzung mit Glycidyl (meth)acrylat), z.B. radikalische Copolymerisation mit Glycidyl (meth)acrylat, enthalten. Genannt sei in diesem Zusammenhang auch ERL-4221 von Dow (CAS Nummer 2386-87-0):



Für die Verwendung der Zusammensetzungen sind insbesondere bei Verarbeitungstemperaturen von 20 bis 100°C, besonders bevorzugt bei 20 bis 40°C, ganz besonders bevorzugt bei 20°C flüssige Epoxyverbindungen geeignet.

Zu sonstigen Bestandteilen der Zusammensetzungen

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann neben dem latenten Katalysator und der Epoxyverbindung weitere Bestandteile enthalten.

Die Zusammensetzung eignet sich für 1 K-systeme oder auch als lagerfähige Komponente für 2 K-systeme.

Bei 2 K-systemen wird erst kurz vor der Verwendung eine zweite, sehr reaktive Komponente hinzugegeben; nach Zugabe der 2. Komponenten ist die erhaltenen Mischung nicht mehr lagerstabil, weil die Vernetzungsreaktion bzw. Härtung einsetzt und zu einem Viskositätsanstieg führt.

1 K-Systeme enthalten bereits alle notwendigen Bestandteile, sie sind lagerstabil.

Die nachstehenden Ausführungen zur Zusammensetzung gelten sowohl für 1 K- als auch auf 2 K-Systeme, falls im Einzelfall nichts anderes gesagt wird.

Neben den Epoxyverbindungen kann die Zusammensetzung weitere reaktive oder nicht reaktive Bestandteile enthalten.

In Betracht kommen z.B. Phenolharze; unter dem Begriff Phenolharze werden hier Kondensationsprodukte von Phenol oder Derivaten des Phenols, z.B. o-, m- oder p-Kresol, und Aldehyden oder Ketonen, insbesondere Formaldehyd, verstanden. Als Phenolharze besonders geeignet sind Resole und insbesondere sog. Novolake, dabei handelt es sich um Phenolharze, welche durch saure Kondensation von Phenol oder Kresolen mit Formaldehyd erhältlich sind, insbesondere mit einem molaren Überschuss des Phenols. Die Novolake sind vorzugsweise in Alkoholen oder Aceton löslich.

In Betracht kommen auch Anhydrid-vernetzer wie z.B. Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, 4-Methyl-tetrahydrophthalsäureanhydrid, 3-Methyl-tetrahydrophthalsäureanhydrid, 4-Methyl-hexaydrophthalsäureanhydrid oder 3-Methyl-hexahydrophthalsäureanhydrid.

Die Phenolharze und Anhydridhärter vernetzen mit Epoxverbindungen in Form einer Polyaddition. Auch diese Polyadditionsreaktion, insbesondere die Polyadditionsreaktion der Epoxyverbindungen mit dem Phenoharz, wird mit dem Imidazoliumsalz der Formel I beschleunigt.

Besonders geeignet sind daher auch erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die neben dem Imidazoliumsalz der Formel I, der Epoxyverbindung auch noch mindestens ein Phenolharz, vorzugsweise einen Novolak enthalten.

Als nicht-reaktive Bestandteile seien Harze genannt, die keine weitere Vernetzungsreaktion eingehen, sowie anorganische Füllstoffe oder Pigmente.

Die Zusammensetzung kann auch Lösemittel enthalten. In Betracht kommen gegebenenfalls organische Lösemittel, um gewünschte Viskositäten einzustellen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung Lösemittel allenfalls in untergeordneten Mengen (kleiner 20 Gew.-Teile, insbesondere kleiner 10 bzw. kleiner 5 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Epoxyverbindung) und besonders bevorzugt kein Lösemittel (100 % system).

Bevorzugte Zusammensetzungen bestehen zu mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% aus Epoxyverbindungen. (abgesehen von ggf. mitverwendeten Lösemitteln).

Der Gehalt des Imidazoliumsalzes der Formel I beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Epoxyverbindung, besonders bevorzugt beträgt er mindestens 0,1, insbesondere mindestens 0,5 und ganz besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-Teil auf 100 Gew.-Teile Epoxyverbindung; vorzugsweise ist der Gehalt nicht höher als 8 Gew.-Teile, insbesondere nicht höher als 6 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Epoxyverbindung, insbesondere kann der Gehalt z.B. auch 1 bis 6 oder 3 bis 5 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Epoxyverbindung betragen.

Neben den Imidazoliumsalzen der Formel I kann die Zusammensetzung natürlich auch weitere, bisher bereits bekannte latente Katalysatoren enthalten, z.B. Addukte des Bortrifluorids an Aminen (BF3-Monoethylamin), quaternäre Phosphoniumverbindungen oder Dicyandiamid (DICY).

Die Zusammensetzung ist vorzugsweise bei Verarbeitungstemperaturen von 20 bis 100°C, besonders bevorzugt bei 20 bis 40°C, ganz besonders bevorzugt bei 20°C flüssig.

Die Zunahme der Viskosität der gesamten Zusammensetzung bei Temperaturen bis zu 50°C ist über einen Zeitraum von 10 Stunden, insbesondere von 100 Stunden (ab Zugabe des latenten Katalysators) kleiner als 20 %, besonders bevorzugt kleiner als 10 %, ganz besonders bevorzugt kleiner 5 %, insbesondere kleiner 2 % bezogen auf die Viskosität der Zusammensetzung ohne den latenten Katalysator bei 21°C, 1 bar .

Die vorstehende Zusammensetzung eignet sich als 1 K-System.

Sie eignet sich auch als lagerfähige Komponente eines 2 K-systems.

Im Fall der 2 K- Systeme werden lediglich hoch reaktive Komponenten, z.B. übliche, sehr reaktive Amin-härter oder reaktive Anhydridhärter vor der Verwendung zugesetzt, danach setzt die Härtung, erkennbar an einem Viskositätsanstieg ein.

In Betracht kommen z.B. reaktive Polyamine oder Polyanhydride, welche üblicherweise als Vernetzer für Epoxyverbindungen in 2 K- Systemen verwendet werden. Bekannte

Aminvernetzer sind insbesondere aliphatische Polyamine wie Diethylentriamin Triethylentetra-amin oder Amine auf Basis von Propylenoxid und Ammoniak (Polyetheramine).

Zur Härtung und Verwendung

Die Zusammensetzungen, welche Imidazoliumsalze der Formel I enthalten, sind lagerstabil. Die Imidazoliumsalze der Formel I sind gut in den Epoxyverbindungen und in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen löslich. Die Imidazoliumsalze der Formel I sind in den Zusammensetzungen als latente Katalysatoren wirksam. Ihre Effektivität bei der Polymerisation oder Vernetzung der Epoxyverbindungen ist sehr gut.

Bei üblichen Lagertemperaturen unter 40 °C, insbesondere unter 30°C ist ein Anstieg der Viskosität der Zusammensetzungen nicht oder kaum zu beobachten. Die Zusammensetzungen eignen sich daher als 1 K- Systeme. 1 K-Systeme benötigen vor der Verwendung nicht den Zusatz einer 2. Komponenten, welche eine Härtung oder Vernetzung bewirkt.

Die Zusammensetzungen eignen sich natürlich auch als lagerfähige Komponente für 2 K-Systeme (s.o.).

Die Härtung der Zusammensetzungen als 1 K-system oder auch als 2 K-system kann bei geringeren Temperaturen erfolgen als es mit den bisher bekannten latenten Imidazolium-Katalysatoren möglich war. Die Härtung kann bei Normaldruck und bei Temperaturen kleiner 250°C, insbesondere bei Temperaturen kleiner 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen kleiner 175°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen kleiner 150°C und ganz besonders bevorzugt bei Temperaturen kleiner 125°C und sogar kleiner 100°C erfolgen. Möglich ist auch eine Härtung bei Temperaturen kleiner 80°C. Die Härtung kann insbesondere in einem Temperaturbereich von 40 bis 175°C, insbesondere von 60 bis 150°C, bzw. von 60 bis 125°C erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich als Beschichtungs- oder Imprägnierungsmittel, als Klebstoff, als Verbundwerkstoff, zur Herstellung von Formkörpern oder als Gießmassen zur Einbettung, Anbindung oder Verfestigung von Formkörpern. Dies und die nachstehenden Ausführungen dazu gelten sowohl für die 1 K - als auch für 2 K- Systeme, bevorzugte Systeme sind bei allen genannten Verwendungen die 1 K-systeme.

Als Beschichtungsmittel seien z.B. Lacke genannt. Insbesondere können mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (1 K oder 2 K) kratzfeste Schutzlacke auf beliebigen Substraten, z.B. aus Metall, Kunststoff oder Holzwerkstoffen erhalten werden.

Die Zusammensetzungen eignen sich auch als Isolierbeschichtungen in elektronischen Anwendungen, z.B. als Isolierbeschichtung für Drähte und Kabel. Genannt sei auch die Verwendung zur Herstellung von Photoresisten. Sie eignen sich insbesondere auch als Reparaturlack, z.B. auch bei der Ausbesserung von Rohren ohne Demontage der Rohre (cure in place pipe (CIPP) rehabilitation). Sie eignen sich auch zur Versiegelung von Fußböden.

Als Klebstoffe seien 1 K oder 2 K- Strukturklebstoffe erwähnt. Strukturklebstoffe dienen zur dauerhaften Verbindung von Formteilen miteinander. Die Formteile können aus beliebigem Material sein; in Betracht kommen Materialien aus Kunststoff, Metall, Holz, Leder, Keramik etc. Es kann sich dabei auch um Schmelzklebstoffe (hot melt adhesives) handeln, die erst bei höherer Temperatur fließfähig und verarbeitbar sind. Es kann sich auch um Fußbodenklebstoffe handeln. Die Zusammensetzungen eignen sich auch als Klebstoffe für die Herstellung von Leiterplatten (electronic curcuits), insbesondere auch nach der SMT Methode (surface mounted technology).

In Verbundwerkstoffen (Composites) sind unterschiedliche Materialien, z.B. Kunststoffe und Verstärkungsmaterialien (Fasern, Carbonfasern) miteinander verbunden.

Die Zusammensetzungen eignen sich z.B. zur Herstellung von vorimprägnierter Fasern, z.B. Prepregs und ihrer weiteren Verarbeitung zu Verbundwerkstoffen.

Als Herstellverfahren für Verbundwerkstoffe seien die Härtung von vorimprägnierten Fasern oder Fasergeweben (z.B. Prepregs) nach Lagerung oder aber die Extrusion, Strangziehen (pultrusion), Wickeln (winding) und resin transfer molding (RTM), resin infusion technologies (RI) genannt.

Insbesondere können die Fasern mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung getränkt werden und danach bei einer höheren Temperatur gehärtet werden. Während der Tränkung und gegebenenfalls einer anschließenden Lagerung setzt noch keine oder nur eine geringfügige Härtung ein.

Als Gießmassen zur Einbettung, Anbindung oder Verfestigung von Formkörpern werden die Zusammensetzungen z.B. in elektronischen Anwendungen eingesetzt. Sie eignen sich als Flip-chip underfill oder als Elektrogießharze für potting, casting und (glob-top-) encapsulation.

Beispiele

Einsatzstoffe

Als Epoxyverbindung wurde der Diglycidylether von Bisphenol A (kurz DGEBA) verwendet, erhältlich als Handelsprodukt von Nan Ya unter der Bezeichnung NPEL 127H.

Untersuchte Zusammensetzungen

Es wurden jeweils 5 Gew.-Teile des Imidazoliumsalzes oder eines Gemisches von Imidazoliumsalzen mit 100 Gew.-Teilen der Epoxyverbindung gemischt. In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen und Ergebnisse aufgelistet. In den Fällen von 1^{x} und 1^{xx} wurden auch Mischungen mit weiteren Bestandteilen geprüft (siehe Fußnote unter Tabelle 2).

Messmethoden

Das Einsetzen und der Ablauf der Härtung wurde mit der Differential Scanning Kalorimetrie (DSC) untersucht. Dazu wurden 5 bis 15 Milligramm der Zusammensetzung wurden in einem DSC Kalorimeter (DSC 822, Mettler Toledo) aufgeheizt mit einer konstanten Geschwindigkeit von 10°C/min.

Bestimmt wurden To (Beginn der exothermen Polymerisationsreaktion, onset temperature, Tmax (Temperaturmaximum des exothermen Peaks, entspricht der maximalen Reaktionsbeschleunigung) und ΔH (Integral der DSC Kurve, entspricht der gesamten freigewordenen Wärmemenge der Polymerisationsreaktion).

Zusätzlich wurde die Glasübergangstemperatur (Tg) der gehärteten, durchreagierten Probe wie folgt durch DSC Messung bestimmt:
20g der ungehärteten Zusammensetzung wurden mit einer Filmdicke von 3 bis 4 mm in ein Aluminiumpfännchen gegeben und für jeweils 30 Minuten bei 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, 120°C und 140°C gehärtet. Die Tg der gehärteten Probe wurde durch DSC Messung mit einer Aufheizrate von 30°C/ min als Mittelwert von drei unabhängigen Messungen bestimmt.

Die Lagerstabilität (Topfzeit) wurde durch Messung der relativen Viskosität (GELNORM®-RVN Viscosimeter) überprüft. Bei unterschiedlichen Temperaturen (25°C, 80°C, 100°C und 120°C wurde die Zeit in Tagen (d) oder Minuten (min) bestimmt. Die angegebene Zeit ist die Zeit, nach der die Mischung noch gießfähig ist.

Tabelle 1: Imidazoliumsalze

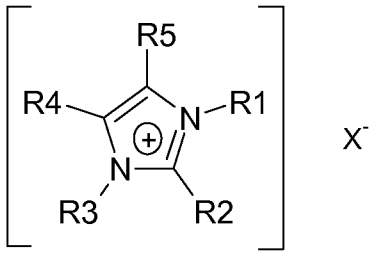
Salz Nr.	Imidazoliumkation	Anion
1	1-Ethyl-3-methyl-imidazolium	Thiocyanat
V1	1-Butyl-3-methyl-imidazolium	Chlorid
V2	1-Ethyl-3-methyl imidazolium	Methansulfonat

Tabelle 2: Ergebnisse der DSC Messung und Lagerstabilität

Salz Nr.	To (°C)	Tmax (°C)	Δ H (J/g)	Tg (°C)	Lager-stabilität 25°C (d)	Lager-stabilität 80°C (min)
1	93	123	533	127	2	17
V1	192	245	518	104	>20	>300
V2	280	315	418	n.b.	n.b.	>300

Patentansprüche

1. Verwendung von 1, 3 substituierten Imidazoliumsalzen der Formel I



worin

R1 und R3 unabhängig voneinander für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen

R2, R4,und R5 unabhängig voneinander für ein H-Atom oder für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen, wobei R4 und R5 auch zusammen einen aliphatischen oder aromatischen Ring ausbilden können, und

X für ein Thiocyanat -Anion steht

als latenter Katalysator für die Härtung von Epoxyverbindungen enthaltenden Zusammensetzungen.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R1 und R3 unabhängig voneinander für eine C1 bis C10 Alkylgruppe, eine Allylgruppe oder eine Benzylgruppe stehen.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R2, R4 und R5 unabhängig voneinander für ein H-Atom oder eine C1 bis C8 Alkylgruppe, eine C1 bis C8 Alkenylgruppe, insbesondere eine Allylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe stehen.

4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R2 für ein H-Atom steht.

5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die härtbare Zusammensetzung Epoxyverbindungen mit mindestens 2 Epoxygruppen enthält.

6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die härtbare Zusammensetzung Epoxyverbindungen mit im Mittel 2 Epoxygruppen enthält.

7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Epoxyverbindungen enthält, die durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Alkoholen erhältlich sind

8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zu mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 50 Gew.-% aus Epoxyverbindungen besteht, abgesehen von Wasser und organischen Lösemitteln.

9. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich weitere Bestandteile, z.B. Anhydrid-härter oder Phenolharze, insbesondere Novolake, enthält.

10. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des latenten Katalysators 0,01 bis 10 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Epoxyverbindung beträgt

11. Härtbare Zusammensetzungen, enthaltend Epoxyverbindungen und einen latenten Katalysator der Formel I.

12. Härtbare Zusammensetzungen gemäß Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, dass sie zu mindestens 30 Gew.-% aus Epoxyverbindungen bestehen, abgesehen von Wasser und organischen Lösemitteln.

13 Verfahren zur Härtung von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 11oder 12 dadurch gekennzeichnet, dass die Härtung bei Temperaturen kleiner 200°C erfolgt.

14. Verwendung von härtbaren Zusammensetzungen gemäß Anspruch 11oder 12 als Beschichtungs- oder Imprägnierungsmittel, als Klebstoff, in Verbundwerkstoffen, zur Herstellung von Formkörpern oder als Gießmassen zur Einbettung, Anbindung oder Verfestigung von Formkörpern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/057120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G59/40 C08G59/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 635 894 A (DOWBENKO ROSTYSLAW ET AL) 18 January 1972 (1972-01-18) cited in the application claim 1	1-14
A	US 5 503 937 A (BERTRAM JAMES L [US] ET AL) 2 April 1996 (1996-04-02) column 20, lines 14-48	1-14
A	EP 0 553 887 A (DOW CHEMICAL CO [US] DOW CHEMICAL CO [JP]) 4 August 1993 (1993-08-04) claim 11	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 Juli 2008	01/08/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Ellrich, Klaus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/057120

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3635894 A	18-01-1972	NONE	
US 5503937 A	02-04-1996	NONE	
EP 0553887 A	04-08-1993	AT 143986 T	15-10-1996
		AU 650726 B2	30-06-1994
		AU 1288492 A	28-05-1992
		AU 2968289 A	17-08-1989
		BR 8900633 A	03-10-1989
		DE 68927300 D1	14-11-1996
		DE 68927300 T2	30-04-1997
		DK 59989 A	13-08-1989
		EP 0328020 A2	16-08-1989
		FI 890648 A	13-08-1989
		IL 89183 A	06-09-1992
		JP 1308423 A	13-12-1989
		JP 2721225 B2	04-03-1998
		MX 168084 B	03-05-1993
		NO 890577 A	14-08-1989
		NZ 227871 A	25-09-1991
		PT 89676 A	04-10-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/057120

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G59/40 C08G59/68

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 635 894 A (DOWBENKO ROSTYSLAW ET AL) 18. Januar 1972 (1972-01-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-14
A	US 5 503 937 A (BERTRAM JAMES L [US] ET AL) 2. April 1996 (1996-04-02) Spalte 20, Zeilen 14-48	1-14
A	EP 0 553 887 A (DOW CHEMICAL CO [US] DOW CHEMICAL CO [JP]) 4. August 1993 (1993-08-04) Anspruch 11	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. Juli 2008	01/08/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Ellrich, Klaus

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/057120

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3635894 A	18-01-1972	KEINE		
US 5503937 A	02-04-1996	KEINE		
EP 0553887 A	04-08-1993	AT	143986 T	15-10-1996
		AU	650726 B2	30-06-1994
		AU	1288492 A	28-05-1992
		AU	2968289 A	17-08-1989
		BR	8900633 A	03-10-1989
		DE	68927300 D1	14-11-1996
		DE	68927300 T2	30-04-1997
		DK	59989 A	13-08-1989
		EP	0328020 A2	16-08-1989
		FI	890648 A	13-08-1989
		IL	89183 A	06-09-1992
		JP	1308423 A	13-12-1989
		JP	2721225 B2	04-03-1998
		MX	168084 B	03-05-1993
		NO	890577 A	14-08-1989
		NZ	227871 A	25-09-1991
		PT	89676 A	04-10-1989