

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 005**

51 Int. Cl.:

C08G 59/42

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2014** **PCT/JP2014/061008**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014** **WO14171529**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2014** **E 14785074 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018** **EP 2987818**

54 Título: **Nuevo anhídrido de ácido policarboxílico y utilización del mismo**

30 Prioridad:

19.04.2013 JP 2013088210

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

12.06.2018

73 Titular/es:

**NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
13 Yoshijima Yagura-cho Fushimi-ku Kyoto-shi
Kyoto 612-8224, JP**

72 Inventor/es:

**YOSHIKAWA, HIDEYUKI;
NAGASHIMADA, TAKAYUKI;
YAMAZAKI, MAIKO;
HARADA, ERIKO;
TSUJI, TAIKI;
YAMANAKA, MASAHIKO y
YAMAZAKI, TARO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 672 005 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

Nuevo anhídrido de ácido policarboxílico y utilización del mismo.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un nuevo anhídrido de ácido policarboxílico, y a la utilización del mismo.

Técnica anterior

Un anhídrido de ácido carboxílico es un compuesto útil no solo como material de partida para la síntesis orgánica, sino también como material de partida de, o un modificador para, resina alquídica, resina de poliéster insaturado, resina de poliamida, resina de poliimida, resina fotosensible, y similar, así como un agente endurecido para resina epoxídica. Un anhídrido de ácido carboxílico se usa ampliamente como material de partida, como aditivo de resina, o como agente de endurecimiento de resina en diversos campos que implican a agentes adhesivos, composiciones de revestimiento, tintas, tóneres, agentes de revestimiento, materiales de moldeo, materiales para aislamiento eléctrico, materiales sellantes semiconductores, materiales de protección, plastificantes, lubricantes, agentes de tratamiento de fibras, tensioactivos, sustancias farmacéuticas, sustancias químicas para la agricultura, y similares.

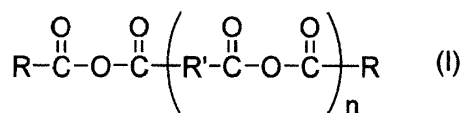
En particular, los anhídridos de ácido carboxílico cíclicos, tales como anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido metilnádico, y anhídrido metilnádico hidrogenado, se caracterizan por que tienen excelente miscibilidad como agente de endurecimiento de resinas epoxídicas, y por que se contraen hasta un grado pequeño en el momento en el que se endurece la resina, logrando una excelente estabilidad dimensional del artículo moldeado de resina epoxídica resultante (producto endurecido).

Los agentes de endurecimiento de resinas epoxídicas que contienen tal anhídrido de ácido carboxílico cíclico tienen una vida útil mayor que la de los agentes de endurecimiento de resinas epoxídicas a base de aminas, y los productos de resina endurecidos obtenidos usando el anhídrido de ácido carboxílico cíclico tienen una transparencia más excelente, así como propiedades eléctricas a alta temperatura más excelentes, en comparación con los productos de resina endurecidos obtenidos usando un agente de endurecimiento de resinas epoxídicas a base de aminas. De este modo, los productos de resina endurecidos obtenidos usando el anhídrido de ácido carboxílico cíclico se usan como materiales aislantes en los que los componentes electrónicos se moldean, se impregnan y se laminan, y como materiales sellantes para semiconductores ópticos (Bibliografía 1 de patente (PTL) y bibliografía 1 No de patente (NPL)).

Sin embargo, cuando una resina epoxídica se endurece calentándola usando el anhídrido de ácido carboxílico cíclico, el propio anhídrido de ácido carboxílico cíclico sufre volatilización al calentarlo, provocando problemas tales como contaminación del dispositivo de calentamiento y una degradación significativa del entorno de trabajo. Además, una pérdida parcial del anhídrido de ácido de la composición de resina como se describe anteriormente causa problemáticamente un desequilibrio de la composición de la composición de resina, haciendo imposible obtener las propiedades de endurecimiento deseadas. En particular, en la producción de una película de revestimiento o un artículo moldeado mínimo un anhídrido de ácido, que sufre volatilización cuando la resina se endurece por calor, tiene un efecto enorme sobre las propiedades físicas del producto endurecido resultante, haciendo difícil obtener la transparencia, resistencia térmica, y similar, de la resina. Por esta razón, se demanda el desarrollo de un anhídrido de ácido que no sufra volatilización (anhídrido de ácido no volátil). Un anhídrido de ácido sufre volatilización mientras que la resina se endurece por calor como anteriormente debido a que el propio anhídrido de ácido tiene una presión de vapor elevada.

En vista de lo anterior, se han desarrollado anhídridos de ácidos policarboxílicos de cadena (no cíclicos) formados por policondensación de ácidos carboxílicos multivalentes, como sustitutos para anhídridos de ácidos carboxílicos cíclicos. Por ejemplo, los anhídridos de ácidos policarboxílicos de cadena obtenidos mediante una reacción de deshidratación-condensación intermolecular de ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido poliacelaico y ácido polisebácico, se han usado como agente de endurecimiento para resinas termoendurecibles, tales como resina epoxídica, resina de melamina, y composiciones de revestimiento en polvo acrílicas. Cuando el anhídrido de ácido policarboxílico de cadena se usa como agente de endurecimiento, el producto endurecido resultante probablemente tiene una flexibilidad excelente y una resistencia al choque térmico excelente. De este modo, el anhídrido de ácido carboxílico de cadena es un compuesto útil como agente de endurecimiento para composiciones de revestimiento pulverulentas, así como para moldear resinas (Bibliografía 2 de patente (PTL)).

La bibliografía 3 de patente (PTL) describe un compuesto que tiene al menos dos anhídridos de ácido no cíclicos, representándose el compuesto mediante la siguiente fórmula (I):



en la que R es un grupo hidrocarbonado monovalente de C₂₋₅₀, y R' es un grupo hidrocarbonado divalente de C₂₋₅₀, en la que los grupos hidrocarbonados representados por R y R' pueden contener un enlace de éter, un enlace uretánico, o un enlace de éster, y en la que n es un número entero de 1 a 500. La bibliografía 3 de patente (PTL) describe que este compuesto es útil como agente de reticulación (agente de endurecimiento) para resina epoxídica.

Sin embargo, el compuesto descrito específicamente en PTL 3 es un compuesto de poliéster de cadena (compuesto del ejemplo 7) obtenido a partir de anhídrido ftálico y 1,6-hexanodiol, y tiene un anillo aromático, provocando problemas de manera que un producto endurecido obtenido usando este compuesto probablemente será coloreado, y de manera que la temperatura de transición vítrea (Tg), que es un índice de la resistencia al calor, es significativamente baja.

En consecuencia, se han desarrollado anhídridos de ácido no cíclicos; sin embargo, cuando estos anhídridos de ácido se usan como agente de endurecimiento de resinas, el artículo moldeado de resina resultante todavía sufre diversos problemas, y no se obtienen actualmente artículos moldeados de resina excelentes.

PTL 4 describe una composición que puede endurecerse que comprende: (a) una resina de polianhídrido; y (b) al menos una resina correaccionante que reacciona con la resina de polianhídrido en condiciones de endurecimiento, caracterizada por que la resina de polianhídrido contiene: (1) un resto central, y (2) de media, más de 1 resto de anhídrido no cíclico colgante enlazado a cada resto central.

PTL 5 se refiere a una resina epoxídica que presenta un equivalente epoxi de 300-1000 g/eq y un punto de reblandecimiento de 65-110°C, que se obtiene haciendo reaccionar un anhídrido policarboxílico no aromático (A) que presenta un índice de acidez de 100-250 mg KOH/g, con una resina epoxídica no aromática (B) que presenta un equivalente epoxi de 300-1000 g/eq.

Listado de referencias

Bibliografía de patente

PTL 1: JP2008-81514A

PTL 2: JP2010-106226A

PTL 3: WO 93/011188

PTL 4: WO 94/11415

PTL 5: US 2009/215969

Bibliografía no de patente

NPL 1: The Japan Society of Epoxy Resin Technology ed., "Sosetsu Epoxy Jushi Kisohen I" [Review of Epoxy Resin, Basic Edition I], ed. 1, vol. 1, The Japan Society of Epoxy Resin Technology, noviembre 19, 2003, p. 156-174

Sumario de la invención

Problema técnico

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo anhídrido de ácido policarboxílico y un agente de endurecimiento de resina que contenga este anhídrido de ácido policarboxílico.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado de resina que presenta una excelente resistencia al calor, transparencia, resistencia al amarilleamiento térmico, dureza de superficie, resistencia a disolventes, flexibilidad, y adhesividad.

Solución al problema

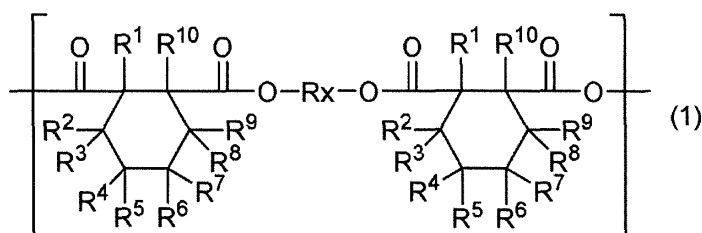
En el contexto de la presente invención se realiza una investigación exhaustiva para lograr los objetivos anteriores, y se descubre un nuevo anhídrido de ácido policarboxílico. En el contexto de la presente invención se

descubre además que un artículo moldeado de resina producido endureciendo una composición obtenida al incorporar el nuevo anhídrido de ácido policarboxílico en una resina puede lograr los objetivos anteriores. De este modo, se ha completado la presente invención.

- 5 Más específicamente, la presente invención proporciona el siguiente anhídrido de ácido policarboxílico, el procedimiento de producción del mismo, la utilización del mismo, y similar.

Apartado 1. Un anhídrido de ácido policarboxílico que presenta una unidad estructural representada por la fórmula (1):

10



en la que Rx representa un grupo cicloalquileno o un grupo en el que dos o más grupos cicloalquileno están enlazados mediante un enlace sencillo o un grupo divalente, estando el grupo cicloalquileno opcionalmente sustituido;

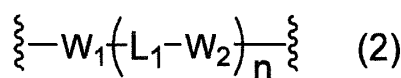
15

R¹ a R¹⁰ son idénticos o diferentes, y cada uno representa hidrógeno o alquilo opcionalmente sustituido; y

dos grupos entre R¹ a R¹⁰ pueden formar juntos un grupo divalente.

20

Apartado 2. El anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 1, en el que Rx es un grupo divalente representado por la fórmula (2):



25

en la que W₁ y W₂ son idénticos o diferentes, y cada uno representa cicloalquileno opcionalmente sustituido;

L₁ es un enlace sencillo, alquileno opcionalmente sustituido, cicloalquileno opcionalmente sustituido, cicloalquilideno opcionalmente sustituido, -O-, -S-, -CO-, -SO-, o -SO₂-;

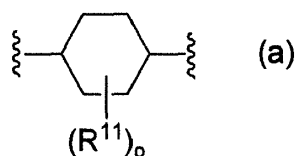
30

n es un número entero de 0 o 1; y

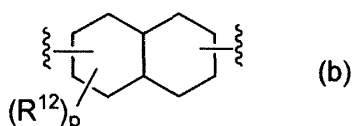
las líneas onduladas representan sitios de unión.

35

Apartado 3. El anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 2, en el que W₁ y W₂ son idénticos o diferentes, y se seleccionan de grupos divalentes representados por la fórmula (a) o (b):



40



en las que R¹¹ y R¹² son idénticos o diferentes, y cada uno representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo opcionalmente sustituido;

45

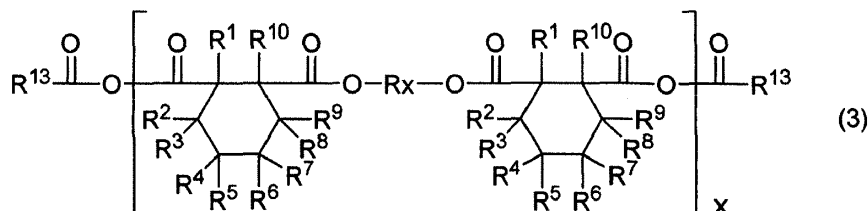
o es un número entero de 0 a 8; cuando o representa 2 a 8, dos a ocho grupos R¹¹ pueden ser idénticos o diferentes, y cuando o representa 2 a 8, dos grupos R¹¹ pueden formar juntos un enlace divalente;

p es un número entero de 0 a 12; cuando p representa 2 a 12, dos a doce grupos R¹² pueden ser

idénticos o diferentes, y cuando p representa 2 a 12, dos grupos R^{12} pueden formar juntos un grupo divalente; y

las líneas onduladas representan sitios de unión.

Apartado 4. El anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 1, en el que el anhídrido de ácido policarboxílico que tiene la unidad estructural representada por la fórmula (1) es un compuesto representado por la fórmula (3):

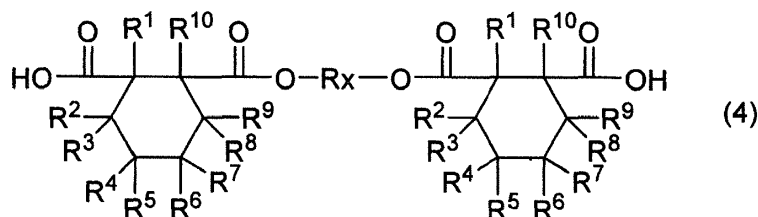


en la que Rx y R^1 a R^{10} son como se definen anteriormente; R^{13} representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo opcionalmente sustituido; y x representa 2 o más.

Apartado 5. El anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 1, que tiene un peso molecular medio numérico (en base a poliestireno) de 500 a 6000.

Apartado 6. El anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 1, que tiene un espectro de absorción de infrarrojos característico a 1800 a 1825 cm^{-1} .

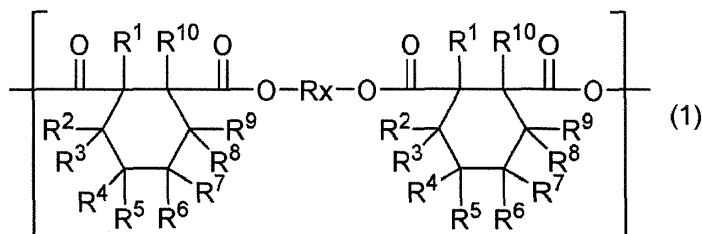
Apartado 7. Un procedimiento para producir el anhídrido de ácido policarboxílico del apartado 1, comprendiendo el procedimiento la etapa de llevar a cabo una reacción de condensación en un líquido de reacción que contiene un compuesto representado por la fórmula (4):



en la que Rx y R^1 a R^{10} son como se definen anteriormente.

Apartado 8. El anhídrido de ácido policarboxílico obtenido mediante el procedimiento de producción del apartado 7.

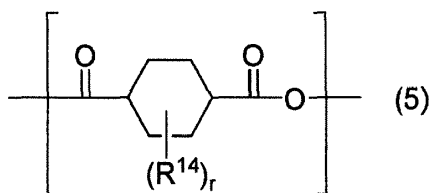
Apartado 9. Un anhídrido de ácido policarboxílico que tiene una unidad estructural representada por la fórmula (1):



en la que Rx representa un grupo cicloalquileno o un grupo en el que dos o más grupos cicloalquileno están enlazados mediante un enlace sencillo o un grupo divalente, estando el grupo cicloalquileno opcionalmente sustituido;

R^1 a R^{10} son idénticos o diferentes, y cada uno representa hidrógeno o alquilo opcionalmente sustituido; y

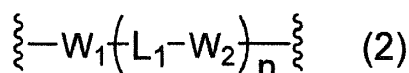
dos grupos entre R^1 a R^{10} pueden formar juntos un grupo divalente; y una unidad estructural representada por la fórmula (5):



en la que cada R^{14} es idéntico o diferente, y representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo opcionalmente sustituido;

r es un número entero de 0 a 8; cuando r representa 2 a 8, dos a ocho grupos R^{14} pueden ser idénticos o diferentes, y cuando r representa 2 a 8, dos grupos R^{14} pueden formar juntos un grupo divalente.

Apartado 10. El anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 9, en el que R_x es un grupo divalente representado por la fórmula (2):



en la que W_1 y W_2 son idénticos o diferentes, y cada uno representa cicloalquileo opcionalmente sustituido;

L_1 es un enlace sencillo, alquileo opcionalmente sustituido, cicloalquileo opcionalmente sustituido, cicloalquilideno opcionalmente sustituido, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$, o $-\text{SO}_2-$;

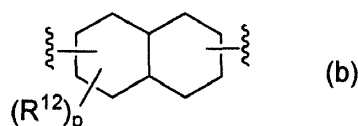
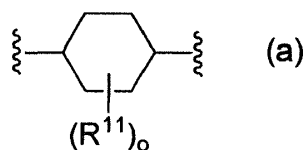
n es un número entero de 0 o 1; y

las líneas onduladas representan sitios de unión.

Apartado 11. El anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 9, en el que la relación molar de la unidad estructural representada por la fórmula (1) a la unidad estructural representada por la fórmula (5) está dentro de un intervalo de 99,9:0,1 a 30:70.

Apartado 12. El anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 11, en el que la relación molar de la unidad estructural representada por la fórmula (1) a la unidad estructural representada por la fórmula (5) está dentro de un intervalo de 90:10 a 45:55.

Apartado 13. El anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 9, en el que W_1 y W_2 son idénticos o diferentes, y se seleccionan de grupos divalentes representados por la fórmula (a) o (b):



en las que R^{11} y R^{12} son idénticos o diferentes, y cada uno representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo opcionalmente sustituido;

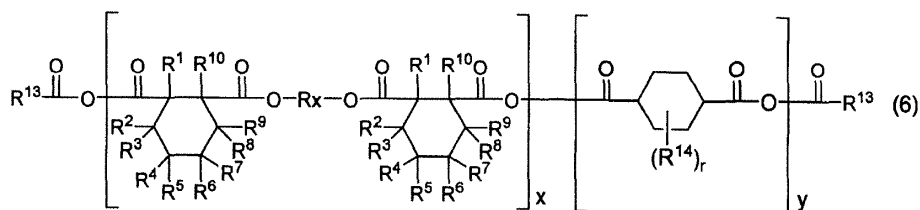
o es un número entero de 0 a 8; cuando o representa 2 a 8, dos a ocho grupos R^{11} pueden ser idénticos o diferentes, y cuando o representa 2 a 8, dos grupos R^{11} pueden formar juntos un enlace divalente;

p es un número entero de 0 a 12; cuando p representa 2 a 12, dos a doce grupos R^{12} pueden ser idénticos o diferentes, y cuando p representa 2 a 12, dos grupos R^{12} pueden formar juntos un grupo divalente; y

las líneas onduladas representan sitios de unión.

Apartado 14. El anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 9, en el que el anhídrido de ácido

policarboxílico que tiene la unidad estructural representada por la fórmula (1) y la unidad estructural representada por la fórmula (5) es un compuesto representado por la fórmula (6):



en la que R_x , R^1 a R^{10} , R^{14} , y r son como se definen anteriormente,

R^{13} representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo opcionalmente sustituido,

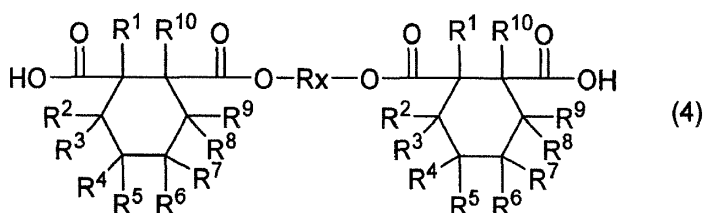
x representa 1 o más, y representa 1 o más, $x + y$ es 2 o más, y

la secuencia de las unidades x e y no está limitada al orden anterior.

Apartado 15. El anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 9, que tiene un peso molecular medio numérico (en base a poliestireno) de 500 a 6000.

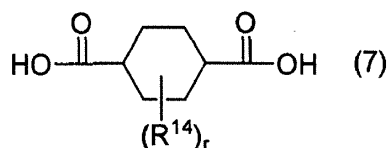
Apartado 16. El anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 9, que tiene un espectro de absorción de infrarrojos característico a 1800 a 1825 cm^{-1} .

Apartado 17. Un procedimiento para producir el anhídrido de ácido policarboxílico del apartado 9, comprendiendo el procedimiento la etapa de llevar a cabo una reacción de condensación en un líquido de reacción que contiene un compuesto representado por la fórmula (4):



en la que R_x y R^1 a R^{10} son como se definen anteriormente,

y un compuesto de ácido ciclohexanodicarboxílico representado por la fórmula (7):



en la que R^{14} y r son como se definen anteriormente.

Apartado 18. Un procedimiento para producir el anhídrido de ácido policarboxílico del apartado 17, en el que la relación molar de la alimentación del compuesto representado por la fórmula (4) al compuesto de ácido ciclohexanodicarboxílico representado por la fórmula (7) está dentro de un intervalo de 99,9:0,1 a 30:70.

Apartado 19. El procedimiento para producir el anhídrido de ácido policarboxílico según el apartado 18, en el que la relación molar de la alimentación del compuesto representado por la fórmula (4) al compuesto de ácido ciclohexanodicarboxílico representado por la fórmula (7) está dentro de un intervalo de 90:10 a 45:55.

Apartado 20. Un anhídrido de ácido policarboxílico obtenido mediante el procedimiento de producción del apartado 19.

Apartado 21. Un agente de endurecimiento de resina epoxídica que contiene el anhídrido de ácido policarboxílico de uno cualquiera de los apartados 1 a 6, 8 a 16, y 18 a 20.

Apartado 22. Una composición que contiene el agente de endurecimiento (a) de resina epoxídica del

apartado 21, una resina epoxídica (b), y un acelerador (c) del endurecimiento.

Apartado 23. Un artículo moldeado obtenido endureciendo la composición del apartado 22.

5 Apartado 24. Un procedimiento para formar una película delgada, comprendiendo el procedimiento aplicar la composición del apartado 22 sobre un sustrato, y endurecer la composición para formar una película delgada que tiene un grosor de 1 mm o menos.

10 Apartado 25. Una película delgada que tiene un grosor de 1 mm o menos, obteniéndose la película endureciendo la composición del apartado 22.

Apartado 26. La película delgada según el apartado 25, que es un material de revestimiento para presentación.

15 Efectos ventajosos de la invención

La presente invención proporciona un nuevo anhídrido de ácido policarboxílico y un agente de endurecimiento de resina que contiene el anhídrido de ácido policarboxílico. Cuando el anhídrido de ácido policarboxílico se incorpora en una resina, y cuando la composición resultante se endurece, es posible obtener un artículo
20 moldeado de resina que tiene una excelente resistencia al calor, transparencia, resistencia al amarilleamiento térmico, dureza de superficie, resistencia a disolventes, flexibilidad, y adhesividad.

Breve descripción de los dibujos

25 La figura 1 es un espectro de absorción de infrarrojos de un anhídrido de ácido policarboxílico obtenido secando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida en el ejemplo 1, y separando el disolvente por destilación.

30 La figura 2 es un espectro de absorción de infrarrojos de un anhídrido de ácido policarboxílico obtenido secando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida en el ejemplo 2, y separando el disolvente por destilación.

35 La figura 3 es un espectro de absorción de infrarrojos de un anhídrido de ácido policarboxílico obtenido secando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida en el ejemplo 3, y separando el disolvente por destilación.

40 La figura 4 es un espectro de absorción de infrarrojos de un anhídrido de ácido policarboxílico obtenido secando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida en el ejemplo 4, y separando el disolvente por destilación.

La figura 5 es un espectro de absorción de infrarrojos de un anhídrido de ácido policarboxílico obtenido secando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida en el ejemplo 5, y separando el disolvente por destilación.

45 La figura 6 es un espectro de absorción de infrarrojos de un anhídrido de ácido policarboxílico obtenido secando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida en el ejemplo 6, y separando el disolvente por destilación.

50 La figura 7 es un espectro de absorción de infrarrojos de un anhídrido de ácido policarboxílico obtenido secando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida en el ejemplo 7, y separando el disolvente por destilación.

55 La figura 8 es un espectro de absorción de infrarrojos de un anhídrido de ácido policarboxílico obtenido secando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida en el ejemplo 8, y separando el disolvente por destilación.

Descripción de las formas de realización

60 A continuación se describe específicamente el nuevo anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención, el procedimiento de producción del mismo, y la utilización del mismo.

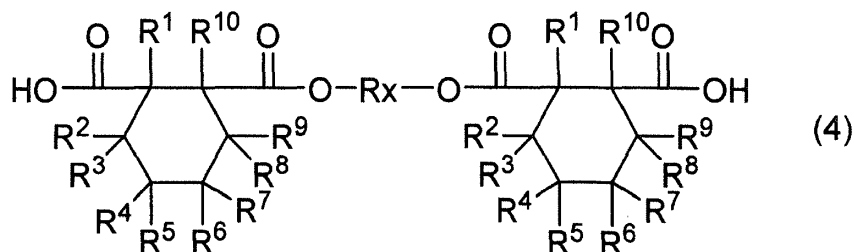
En la presente memoria, el término “contiene” significa conceptualmente “contiene”, “que consiste esencialmente en”, y “que consiste en”.

65 1. Anhídrido de ácido policarboxílico

El anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención es un compuesto descrito en (1-1) o (1-2) a continuación. En la presente memoria en adelante, el compuesto descrito en (1-1) se denomina algunas veces como un "anhídrido de ácido policarboxílico de un sistema de dos componentes", y el compuesto descrito en (1-2) se denomina algunas veces como un "anhídrido de ácido policarboxílico de un sistema de tres componentes".

(1-1) Anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes

El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes de la presente invención es un compuesto obtenido mediante una reacción de condensación en un líquido de reacción que contiene un anhídrido de ácido policarboxílico que tiene una unidad estructural representada por la fórmula (4):

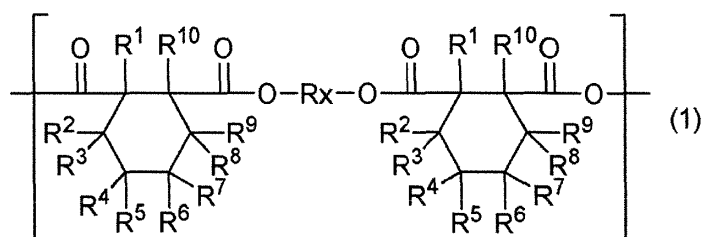


en la que Rx representa un grupo cicloalquileo o un grupo en el que dos o más grupos cicloalquileo están enlazados mediante un enlace sencillo o un grupo divalente, estando el grupo cicloalquileo opcionalmente sustituido;

R¹ a R¹⁰ son idénticos o diferentes, y cada uno representa hidrógeno o alquilo opcionalmente sustituido; y

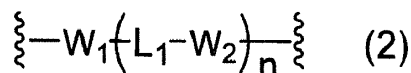
dos grupos entre R¹ a R¹⁰ pueden formar juntos un grupo divalente.

Los ejemplos del anhídrido de ácido policarboxílico así obtenido de sistema de dos componentes de la presente invención incluye un anhídrido de ácido policarboxílico que tiene una unidad estructural representada por la fórmula (1):



en la que Rx, y R¹ a R¹⁰ son como se definen anteriormente.

Rx en la fórmula (4) o fórmula (1) puede ser un grupo cicloalquileo o un grupo en el que dos o más grupos cicloalquileo están enlazados mediante un enlace sencillo o un grupo divalente. Los ejemplos de Rx incluyen un grupo divalente representado por la siguiente fórmula (2):



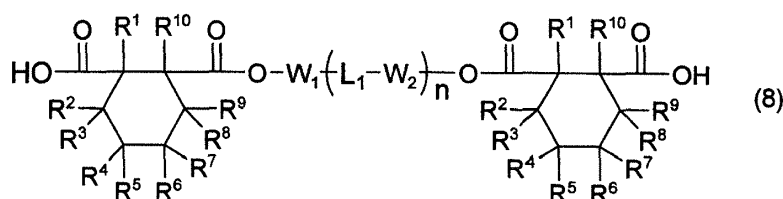
en la que W₁ y W₂ son idénticos o diferentes, y cada uno representa cicloalquileo opcionalmente sustituido;

L₁ es un enlace sencillo, alquileo opcionalmente sustituido, cicloalquileo opcionalmente sustituido, cicloalquilideno opcionalmente sustituido, -O-, -S-, -CO-, -SO-, o -SO₂-;

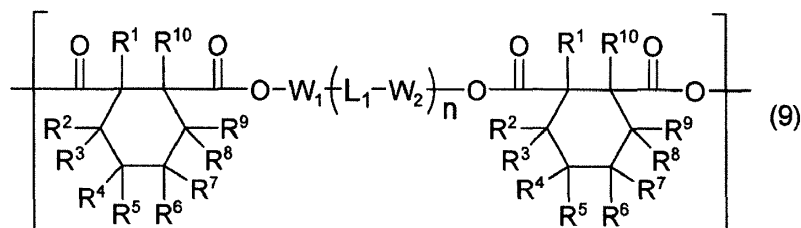
n es un número entero de 0 o 1; y

las líneas onduladas representan sitios de unión.

Específicamente, cuando Rx es un grupo divalente representado por la fórmula (2) anterior, el anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes de la presente invención es un compuesto obtenido mediante una reacción de condensación en un líquido de reacción que contiene un compuesto representado por la fórmula (8):

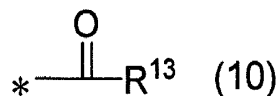


en la que W_1 , W_2 , L_1 , n , y R^1 a R^{10} son como se definen anteriormente. Los ejemplos del anhídrido de ácido policarboxílico así obtenido de sistema de dos componentes incluyen un compuesto que tiene una unidad estructural representada por la fórmula (9):



en la que W_1 , W_2 , L_1 , n , y R^1 a R^{10} son como se definen anteriormente.

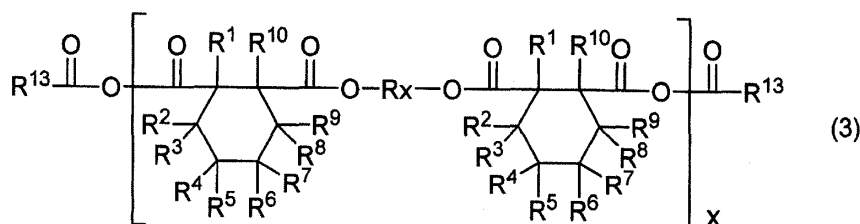
El anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención que tiene una unidad estructural representada por la fórmula (1) o fórmula (9) es, por ejemplo, un compuesto que tiene un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) en ambos extremos, y es preferentemente un compuesto en el que el átomo de hidrógeno del grupo carboxilo en ambos extremos del anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención se sustituye por un grupo representado por la fórmula (10):



en la que R^{13} representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo opcionalmente sustituido; y

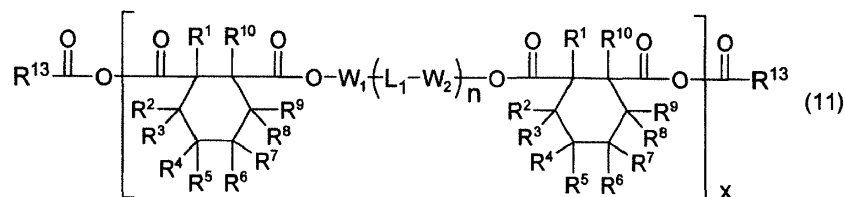
* representa el sitio de unión.

Sus ejemplos específicos incluyen un compuesto representado por la fórmula (3):



en la que R_x , R^1 a R^{10} , y R^{13} son como se definen anteriormente; y x representa 2 o más;

y un compuesto representado por la fórmula (11):



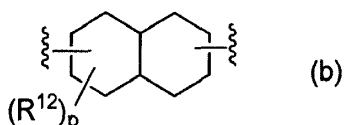
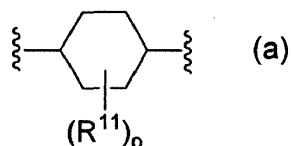
en la que W_1 , W_2 , L_1 , n , R^1 a R^{10} , R^{13} , y x son como se definen anteriormente.

Cada grupo mostrado en las fórmulas (1) a (4) y (8) a (11) se describe específicamente más abajo.

El cicloalquileo representado por R_x , W_1 , y W_2 no está limitado, y puede ser, por ejemplo, cicloalquileo de

C₃₋₅₀. Los ejemplos específicos incluyen grupos cicloalquileo monocíclicos, tales como ciclopropileno, ciclobutileno, ciclopentileno, y ciclohexileno; y grupos cicloalquileo policíclicos, tales como 7-oxabicyclo[2,2,1]heptileno, decahidronaftaleno (naftaleno hidrogenado), norbornileno, y adamantileno. El cicloalquileo puede tener además opcionalmente 1 a 8 sustituyentes, tales como alquilo, cicloalquilo, y halógeno.

El cicloalquileo representado por Rx, W₁ y W₂ es preferentemente un grupo divalente representado por la siguiente fórmula (a) o (b):



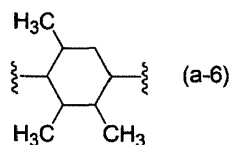
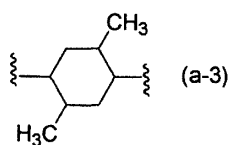
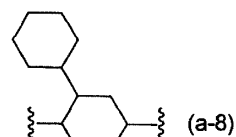
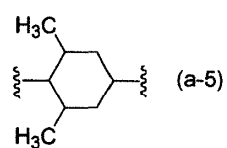
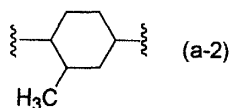
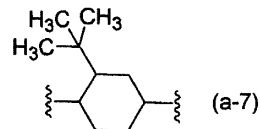
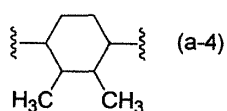
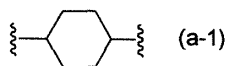
en las que R¹¹ y R¹² son idénticos o diferentes, y cada uno representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo opcionalmente sustituido;

o es un número entero de 0 a 8; cuando o representa 2 a 8, dos a ocho grupos R¹¹ pueden ser idénticos o diferentes, y cuando o representa 2 a 8, dos grupos R¹¹ pueden formar juntos un enlace divalente;

p es un número entero de 0 a 12; cuando p representa 2 a 12, dos a doce grupos R¹² pueden ser idénticos o diferentes, y cuando p representa 2 a 12, dos grupos R¹² pueden formar juntos un grupo divalente; y

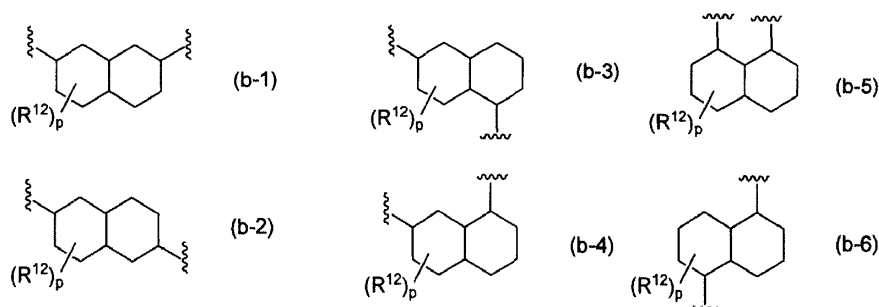
las líneas onduladas representan sitios de unión.

Los grupos cicloalquileo representados por la fórmula (a) anterior son más preferentemente grupos divalentes representados por la siguiente (a-1) a (a-8):



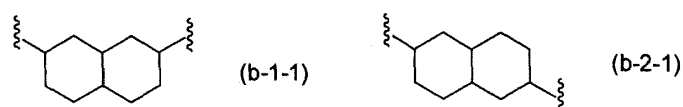
en las que las líneas onduladas son como se definen anteriormente.

Los ejemplos del grupo decahidronaftalénico representado por la fórmula (b) anterior incluyen grupos divalentes, tales como 2,7-decahidronaftaleno representado por la fórmula (b-1), 2,6-decahidronaftaleno representado por la fórmula (b-2), 1,6-decahidronaftaleno representado por la fórmula (b-3), 1,7-decahidronaftaleno representado por la fórmula (b-4), 1,8-decahidronaftaleno representado por la fórmula (b-5), y 1,5-decahidronaftaleno representado por la fórmula (b-6), siendo preferible 2,7-decahidronaftaleno representado por la fórmula (b-1) o 2,6-decahidronaftaleno representado por la fórmula (b-2).



5 en las que R^{12} , p, y las líneas onduladas son como se definen anteriormente.

El grupo divalente representado por la fórmula (b) anterior es más preferentemente un grupo divalente representado por (b-1-1) o (b-2-1) a continuación:



10 en las que las líneas onduladas son como se definen anteriormente.

15 En esta memoria descriptiva, cuando se muestra una línea ondulada en un grupo divalente, su dirección no está particularmente limitada. La dirección puede ser como se muestra en la presente memoria, o puede ser una dirección inversa.

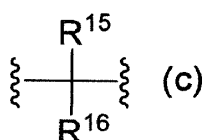
20 El cicloalquileo representado por R_x , W_1 y W_2 , o el grupo representado por R_X en el que dos o más grupos cicloalquileo están enlazados mediante un enlace sencillo o un grupo divalente, se puede reformular como un grupo en el que dos grupos hidroxilo se eliminan de un cicloalcanodiol.

25 Los ejemplos del grupo en el que dos grupos hidroxilo se eliminan de un cicloalcanodiol incluyen grupos en los que se eliminan dos grupos hidroxilo de cicloalcanodiol monocíclicos, tales como 1,2-ciclopropanodiol, 1,2-ciclobutanodiol, 1,3-ciclobutanodiol, 1,2-ciclopentanodiol, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-cicloheptanodiol, 1,3-cicloheptanodiol, y 1,4-cicloheptanodiol; y grupos en los que se eliminan dos grupos hidroxilo de un cicloalcanodiol policíclico, tal como bisfenoles hidrogenados, tal como norborneno, dicitopentadienodiol, adamantenodiol, naftalenodiol hidrogenados, bifenildiol hidrogenados, bisfenol A hidrogenado, bisfenol C hidrogenado, bisfenol E hidrogenado, bisfenol F hidrogenado, y bisfenol Z hidrogenado. De éstos, es preferible un grupo en el que se eliminan dos grupos hidroxilo de 1,4-ciclohexanodiol, un naftalenodiol hidrogenado, o un bisfenol hidrogenado.

30 L_1 , en las fórmulas (2), (8), (9), y (11), puede ser un enlace sencillo, alquileo opcionalmente sustituido, cicloalquileo opcionalmente sustituido, cicloalquilideno opcionalmente sustituido, o un grupo divalente representado por $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$, o $-SO_2-$.

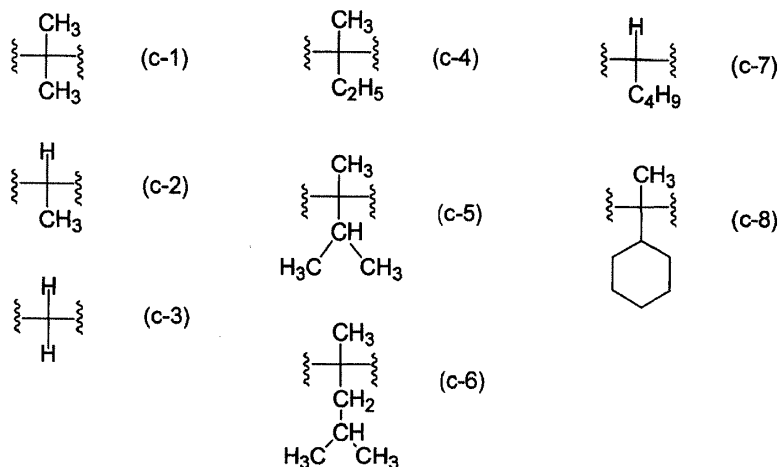
35 Los ejemplos del grupo alquileo del alquileo opcionalmente sustituido representado por L_1 incluyen, pero no están particularmente limitados a, grupos alquileo de C_{1-10} lineales. De éstos, son preferibles los grupos alquileo de C_{1-6} lineales, tales como metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, y hexileno, y es más preferible el metileno.

40 Los ejemplos específicos de L_1 , cuando representa metileno opcionalmente sustituido, incluyen un grupo representado por la fórmula (c):



45 en la que R^{15} y R^{16} son idénticos o diferentes, y cada uno representa hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido con halógeno, o cicloalquilo opcionalmente sustituido con halógeno, y las líneas onduladas representan sitios de unión.

50 De los grupos representados por la fórmula (c) anterior, son preferibles los grupos divalentes representados por (c-1) a (c-8):



5

en las que las líneas onduladas representan sitios de unión.

10

En las fórmulas (2), (8), (9), y (11), los ejemplos del grupo cicloalquileo del cicloalquileo opcionalmente sustituido representado por L_1 incluyen, pero no están particularmente limitados a, grupos cicloalquileo de C_{3-10} . De éstos, son preferibles los grupos cicloalquileo de C_{3-6} , tales como 1,2-ciclopropanodifilo, 1,2-ciclobutanodifilo, 1,2-ciclopentanodifilo, 1,3-ciclopentanodifilo, 1,2-ciclohexanodifilo, 1,3-ciclohexanodifilo, y 1,4-ciclohexanodifilo, y el 1,4-ciclohexanodifilo es particularmente preferible.

15

Los ejemplos del grupo cicloalquilideno del cicloalquilideno opcionalmente sustituido representado por L_1 en las fórmulas (2), (8), (9), y (11) incluyen, pero no están particularmente limitados a, cicloalquilideno de C_{3-30} . El cicloalquilideno opcionalmente sustituido es preferentemente cicloheptilideno de C_{3-20} cicloalquilideno, tal como ciclopropilideno, ciclobutilideno, ciclohexilideno, y 3,5,5-trimetilciclohexilideno, y es particularmente preferido el ciclohexilideno o 3,5,5-trimetilciclohexilideno.

20

Los ejemplos del grupo alquilo del alquilo opcionalmente sustituido representado por R^1 a R^{10} incluyen, pero no están particularmente limitados a, alquilo de C_{1-10} lineal o ramificado. Los ejemplos específicos incluyen grupos alquilo de C_{1-6} , tales como metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *tert*-butilo, pentilo, y hexilo. De éstos, resultan preferidos metilo, etilo, isobutilo, y *tert*-butilo. El alquilo puede tener opcionalmente además uno o más sustituyentes, tal como cicloalquilo y halógeno.

25

Los ejemplos del grupo alquilo del alquilo opcionalmente sustituido representado por R^{11} y R^{12} incluyen, pero no están particularmente limitados a, grupos alquilo de C_{1-10} lineales o ramificados. Los ejemplos específicos incluyen grupos alquilo de C_{1-6} , tales como metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *tert*-butilo, pentilo, y hexilo. De éstos, son preferibles metilo, etilo, isobutilo, y *tert*-butilo. El alquilo puede tener opcionalmente además uno o más sustituyentes, tales como cicloalquilo y halógeno.

30

35

Los ejemplos del grupo cicloalquilo del cicloalquilo opcionalmente sustituido representado por R^{11} y R^{12} incluyen, pero no están particularmente limitados a, grupos cicloalquilo de C_{3-30} . Los ejemplos específicos incluyen grupos cicloalquilo monocíclicos, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, y ciclohexilo; y grupos cicloalquilo policíclicos, tales como tetrahidronaftilo (naftilo hidrogenado), norbornilo, y adamantilo. De éstos, el ciclohexilo es particularmente preferido. El cicloalquilo puede tener opcionalmente además uno o más sustituyentes, tales como alquilo, cicloalquilo, y halógeno.

40

Los ejemplos del grupo alquilo del alquilo opcionalmente sustituido representado por R^{13} incluyen, pero no están particularmente limitados a, grupos alquilo de C_{1-10} lineales o ramificados. Los ejemplos específicos incluyen grupos alquilo de C_{1-6} , tales como metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *tert*-butilo, pentilo, y hexilo. De éstos, son preferibles metilo, etilo, isobutilo, y *tert*-butilo. El alquilo puede tener opcionalmente además uno o más sustituyentes, tales como cicloalquilo y halógeno.

45

Los ejemplos del grupo cicloalquilo del cicloalquilo opcionalmente sustituido representado por R^{13} incluyen, pero no están particularmente limitados a, cicloalquilo de C_{3-30} . Los ejemplos específicos incluyen grupos cicloalquilo monocíclicos, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, y ciclohexilo; y grupos cicloalquilo policíclicos, tales como tetrahidronaftilo (naftilo hidrogenado), norbornilo, y adamantilo. De éstos, el ciclohexilo es particularmente preferido. El cicloalquilo puede tener opcionalmente además uno o más sustituyentes, tales como alquilo, cicloalquilo, y halógeno.

50

Los ejemplos del alquilo opcionalmente sustituido con halógeno representado por R^{15} y R^{16} incluyen, pero no

están particularmente limitados a, grupos alquilo de C_{1-10} lineales o ramificados opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de halógeno. Los ejemplos específicos incluyen grupos alquilo de C_{1-6} no sustituidos, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, pentilo, y hexilo; y grupos haloalquilo de C_{1-6} , tales como trifluorometilo, pentafluoroetilo, y triclorometilo. De éstos, son preferibles metilo, etilo, isobutilo, y trifluorometilo.

Los ejemplos del cicloalquilo opcionalmente sustituido con halógeno representado por R^{15} y R^{16} incluyen, pero no están particularmente limitados a, grupos cicloalquilo de C_{3-30} . Los ejemplos específicos incluyen grupos cicloalquilo monocíclicos, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, y ciclohexilo; y grupos cicloalquilo policíclicos, tales como tetrahidronaftilo (naftilo hidrogenado), norbornilo, y adamantilo. De éstos, el ciclohexilo es particularmente preferido. El cicloalquilo puede tener opcionalmente además uno o más sustituyentes, tales como alquilo, cicloalquilo, y halógeno.

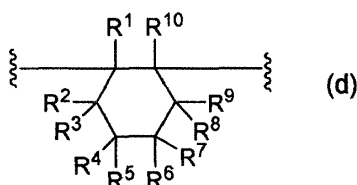
Los ejemplos de los grupos alquilo mostrados en esta memoria descriptiva como sustituyente incluyen grupos alquilo de C_{1-10} lineales o ramificados. Los ejemplos preferibles incluyen grupos alquilo de C_{1-6} , tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, pentilo, y hexilo, siendo particularmente preferible el metilo.

Los ejemplos de los grupos cicloalquilo mostrados en esta memoria descriptiva como sustituyente incluyen, pero no están particularmente limitados a, grupos cicloalquilo de C_{3-10} . Los ejemplos preferibles incluyen grupos cicloalquilo monocíclicos, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, y ciclohexilo; y grupos cicloalquilo policíclicos, tales como tetrahidronaftilo (naftilo hidrogenado), norbornilo, y adamantilo. De éstos, el ciclohexilo es particularmente preferido.

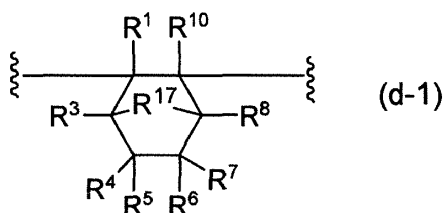
Los ejemplos de los átomos de halógeno mostrados en esta memoria descriptiva como sustituyente incluyen flúor, cloro, bromo, yodo, y similares, siendo preferible flúor o cloro.

Cuando dos grupos entre R^1 a R^{10} forman juntos un grupo divalente, el grupo divalente puede ser, por ejemplo, alquileno.

Cuando dos grupos entre R^1 a R^{10} forman juntos alquileno, los ejemplos específicos del grupo representado por la siguiente fórmula (d):

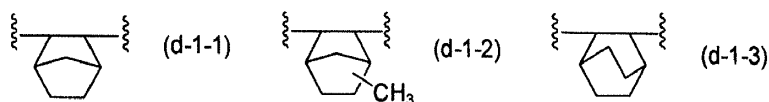


en la que R^1 a R^{10} y las líneas onduladas son como se definen anteriormente, incluyen grupos representados por la siguiente (d-1):



en la que R^1 , R^3 a R^8 , R^{10} , y las líneas onduladas son como se definen anteriormente, y R^{17} representa alquileno opcionalmente sustituido. Los ejemplos del alquileno como se usa en la presente memoria incluyen, pero no están particularmente limitados a, grupos alquileno de C_{1-4} lineales. Los ejemplos preferibles incluyen grupos alquileno de C_{1-4} , tales como metileno, etileno, propileno, y butileno. De éstos, es más preferible metileno o etileno.

De los grupos representados por la fórmula (d-1) anterior, son particularmente preferidos los grupos representados por la siguiente fórmula (d-1-1), los grupos representados por la siguiente fórmula (d-1-2), y los grupos representados por la siguiente fórmula (d-1-3).



en las que las líneas onduladas son como se definen anteriormente.

5 En la fórmula (a) anterior, cuando o representa 2 a 8, dos grupos R^{11} pueden formar juntos un grupo divalente. Los ejemplos del grupo divalente incluyen grupos alquileo opcionalmente sustituidos. Los grupos alquileo opcionalmente sustituidos son aquellos dados anteriormente para L_1 .

10 En la fórmula (b) anterior, cuando p representa 2 a 12, dos grupos R^{12} pueden formar juntos un grupo divalente. Los ejemplos del grupo divalente incluyen grupos alquileo opcionalmente sustituidos. Los grupos alquileo opcionalmente sustituidos son aquellos dados anteriormente para L_1 .

15 El anhídrido de ácido policarboxílico así obtenido de sistema de dos componentes puede existir como isómeros cis y trans, dependiendo de la configuración de los dos grupos alcoholícos o de los dos grupos carboxílicos. Para ejercer los efectos de la presente invención, se puede usar cualquiera de los isómeros trans, isómeros cis, y sus mezclas.

20 En las fórmulas (3) y (11), x es un número entero de 2 o más, preferentemente 2 a 100, y más preferentemente 4 a 20. x representa el número promedio de unidades poliméricas, y se obtiene mediante un procedimiento de cromatografía de permeación en gel (GPC).

25 El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes de la presente invención tiene un peso molecular medio numérico en un intervalo de preferentemente 500 a 6000, y más preferentemente 2000 a 6000. El peso molecular medio numérico se mide usando procedimientos bien conocidos, tal como cromatografía de permeación en gel (GPC), y se calcula como un peso molecular medio numérico (M_n) sobre una base de poliestireno.

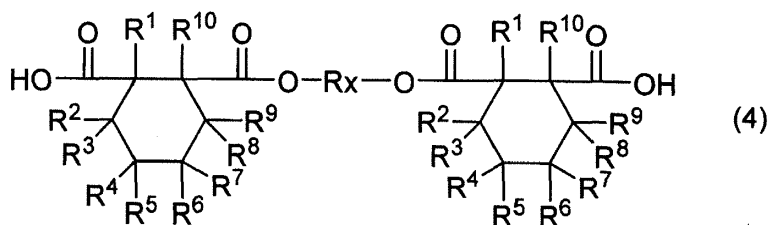
30 El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes de la presente invención tiene un equivalente de anhídrido de ácido en un intervalo de preferentemente 300 a 5000 g/eq, más preferentemente 500 a 3000 g/eq, y particularmente de forma preferible 600 a 1500 g/eq. El equivalente de anhídrido de ácido se calcula usando la ecuación mostrada en los ejemplos descritos más tarde.

35 El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes de la presente invención apenas sufre volatilización a una temperatura en un intervalo en el que la resina epoxídica se endurece generalmente.

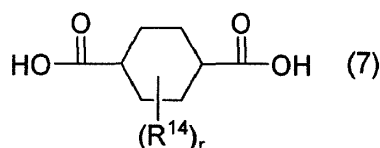
El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes de la presente invención muestra un pico característico de anhídrido de ácido en el intervalo de 1790 a 1835 cm^{-1} , en particular en el intervalo de 1800 a 1825 cm^{-1} .

40 (1-2) Anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de tres componentes

45 El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de tres componentes de la presente invención es un compuesto obtenido mediante una reacción de condensación en un líquido de reacción que contiene un compuesto representado por la fórmula (4):



en la que R_x , y R^1 a R^{10} son como se definen anteriormente, y un compuesto representado por la fórmula (7):

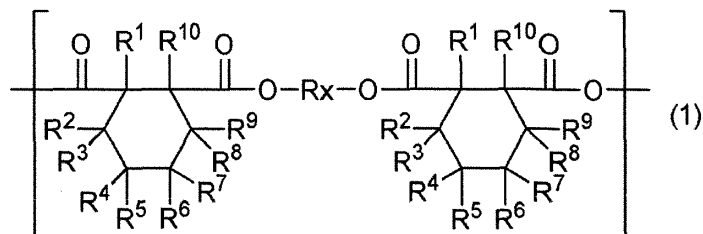


50 en la que cada R^{14} es idéntico o diferente y representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo

opcionalmente sustituido; y

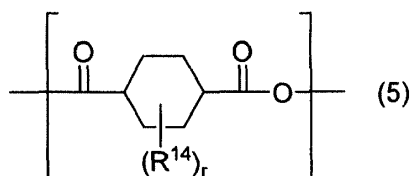
r es un número entero de 0 a 8; cuando r representa 2 a 8, dos a ocho grupos R^{14} pueden ser idénticos o diferentes, y cuando r representa 2 a 8, dos grupos R^{14} pueden formar juntos un grupo divalente.

Los ejemplos del anhídrido de ácido policarboxílico así obtenido de sistema de tres componentes incluyen un compuesto que tiene una unidad estructural representada por la fórmula (1):



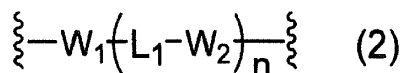
en la que Rx, y R^1 a R^{10} son como se definen anteriormente, y

una unidad estructural representada por la fórmula (5):

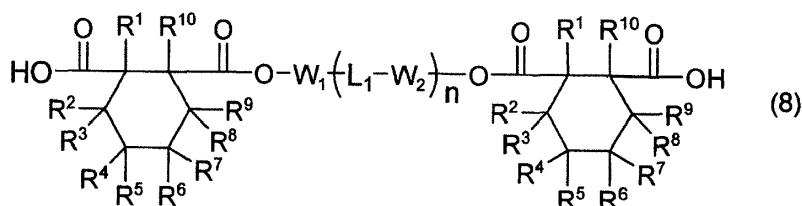


en la que R^{14} y r son como se definen anteriormente.

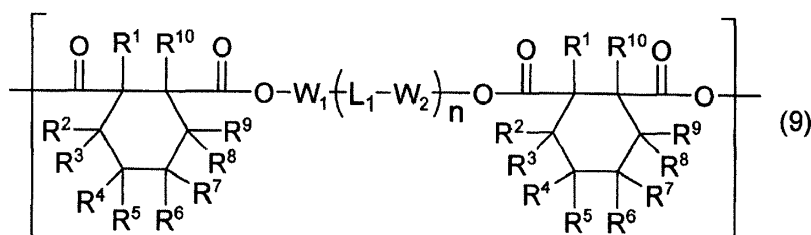
En la fórmula (4) o fórmula (1), Rx puede ser un grupo cicloalquileno o un grupo en el que dos o más grupos cicloalquileno están enlazados mediante un enlace sencillo o un grupo divalente. Los ejemplos de Rx incluyen grupos divalentes representados por la siguiente fórmula (2):



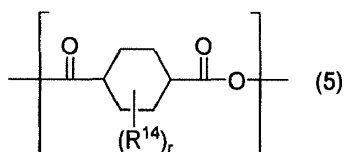
en la que W_1 , W_2 , L_1 , n, y las líneas onduladas son como se definen anteriormente. Específicamente, cuando Rx es un grupo divalente representado por la fórmula (2) anterior, el anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de tres componentes de la presente invención es un compuesto obtenido mediante una reacción de condensación en un líquido de reacción que contiene un compuesto representado por la fórmula (8):



en la que W_1 , W_2 , L_1 , n, y R^1 a R^{10} son como se definen anteriormente, y un compuesto de ácido ciclohexanodicarboxílico representado por la fórmula (7) anterior. Los ejemplos del anhídrido de ácido policarboxílico así obtenido de sistema de tres componentes incluyen un compuesto que tiene una unidad estructural representada por la fórmula (9):

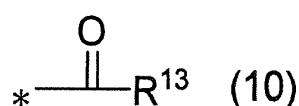


en la que W_1 , W_2 , L_1 , n , y R^1 a R^{10} son como se definen anteriormente, y una unidad estructural representada por la fórmula (5):



en la que R^{14} y r son como se definen anteriormente.

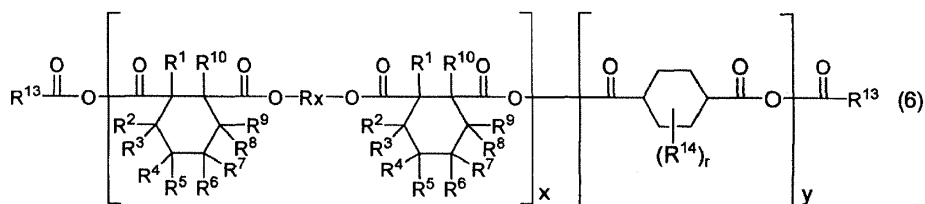
El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de tres componentes de la presente invención es, por ejemplo, un compuesto que tiene un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) en ambos extremos, y es preferentemente un compuesto en el que el átomo de hidrógeno del grupo carboxilo en ambos extremos del anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención se sustituye por un grupo representado por la fórmula (10):



en la que R^{13} es alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo opcionalmente sustituido, y

* indica el sitio de unión.

Sus ejemplos específicos incluyen compuestos representados por la fórmula (6):



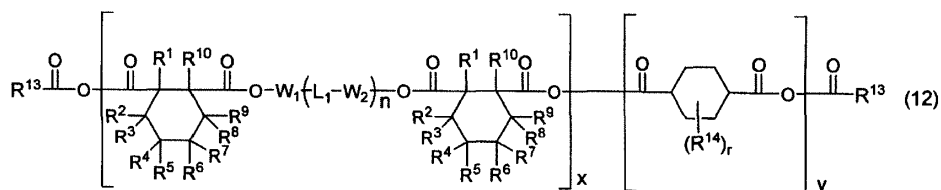
en la que R_x , R^1 a R^{10} , R^{14} , y r son como se definen anteriormente,

R^{13} representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo opcionalmente sustituido,

x representa 1 o más, y representa 1 o más, y $x + y$ es 2 o más, y

la secuencia de las unidades x e y no está limitada al orden anterior,

y compuestos representados por la fórmula (12):



en la que W_1 , W_2 , L_1 , R^1 a R^{10} , R^{13} , R^{14} , r , n , x , e y son como se definen anteriormente.

De los grupos representados por las fórmulas (1), (2), (4) a (10), y (12) anteriores, R_x , R^1 a R^{13} , W_1 , W_2 , L_1 , y n son iguales a los grupos dados en (1-1) anteriormente para el anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes.

Lo siguiente describe grupos que no se mencionan en (1-1) anteriormente.

Los ejemplos del grupo alquilo del alquilo opcionalmente sustituido representado por R^{14} incluyen, pero no están particularmente limitados a, grupos alquilo de C_{1-10} lineales o ramificados. Los ejemplos específicos incluyen grupos alquilo de C_{1-6} , tales como metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *tert*-butilo, pentilo, y hexilo.

De éstos, son preferibles metilo, etilo, isobutilo, y *tert*-butilo. El alquilo puede tener opcionalmente además uno o más sustituyentes, tales como cicloalquilo y halógeno.

Los ejemplos del grupo cicloalquilo del cicloalquilo opcionalmente sustituido representado por R^{14} incluyen, pero no están particularmente limitados a, grupos cicloalquilo de C_{3-30} . Los ejemplos específicos incluyen grupos cicloalquilo monocíclicos, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, y ciclohexilo; y grupos cicloalquilo policíclicos, tales como tetrahidronaftilo (naftilo hidrogenado), norbornilo, y adamantilo. De éstos, el ciclohexilo es particularmente preferible. El cicloalquilo puede tener opcionalmente además uno o más sustituyentes, tales como alquilo, cicloalquilo, y halógeno.

Alquilo, cicloalquilo y halógeno, como sustituyentes, son iguales a los grupos mencionados en (1-1) anteriormente para el anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes.

Cuando r representa 2 a 8, dos grupos R^{14} pueden formar juntos un grupo divalente. Los ejemplos del grupo divalente incluyen alquileno opcionalmente sustituido.

Los ejemplos del grupo alquileno del alquileno opcionalmente sustituido incluyen, pero no están particularmente limitados a, grupos alquileno de C_{1-10} lineales. Los ejemplos preferibles incluyen grupos alquileno de C_{1-6} , tales como metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, y hexileno. De éstos, es más preferido el metileno o etileno. Los sustituyentes son como se proporcionan anteriormente para L_1 .

En la presente memoria, x representa 1 o más, y representa 1 o más, y $x + y$ es 2 o más. $x + y$ es preferentemente 2 a 150, y más preferentemente 4 a 100. x representa el número promedio de unidades poliméricas, y se obtiene mediante un procedimiento de cromatografía de permeación en gel (GPC).

El orden de la secuencia de las unidades x e y no está limitado al orden en el compuesto representado por la fórmula (6). El compuesto representado por la fórmula (4) y el compuesto de ácido ciclohexanodicarboxílico representado por la fórmula (7) se pueden copolimerizar en bloques o aleatoriamente. La unidad estructural representada por la fórmula (1) y la unidad estructural representada por la fórmula (5) pueden estar cada una enlazadas secuencialmente, o pueden estar enlazadas de forma alterna o al azar.

El anhídrido de ácido policarboxílico así obtenido de sistema de tres componentes puede existir como isómeros *cis* y *trans*, dependiendo de la configuración de dos grupos alcohol o dos grupos carboxilo. Para ejercer los efectos de la presente invención, se pueden usar cualesquiera de isómeros *trans*, isómeros *cis*, y sus mezclas.

El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de tres componentes de la presente invención tiene un peso molecular medio numérico en un intervalo de preferentemente 500 a 6000, y más preferentemente 2000 a 6000. El peso molecular medio numérico se mide usando procedimientos bien conocidos, tal como cromatografía de permeación en gel (GPC), y se calcula como un peso molecular medio numérico (M_n) sobre una base de poliestireno.

El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de tres componentes de la presente invención tiene un equivalente de anhídrido de ácido en un intervalo de preferentemente 300 a 5000 g/eq, más preferentemente 500 a 3000 g/eq, y particularmente de forma preferible 600 a 1500 g/eq. El equivalente de anhídrido de ácido se calcula usando la ecuación mostrada en los ejemplos descritos más tarde.

El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de tres componentes de la presente invención apenas sufre volatilización a una temperatura en un intervalo en el que generalmente se endurece la resina epoxídica.

El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de tres componentes de la presente invención muestra un pico característico de anhídrido de ácido en el intervalo de 1790 a 1835 cm^{-1} , en particular en el intervalo de 1800 a 1825 cm^{-1} .

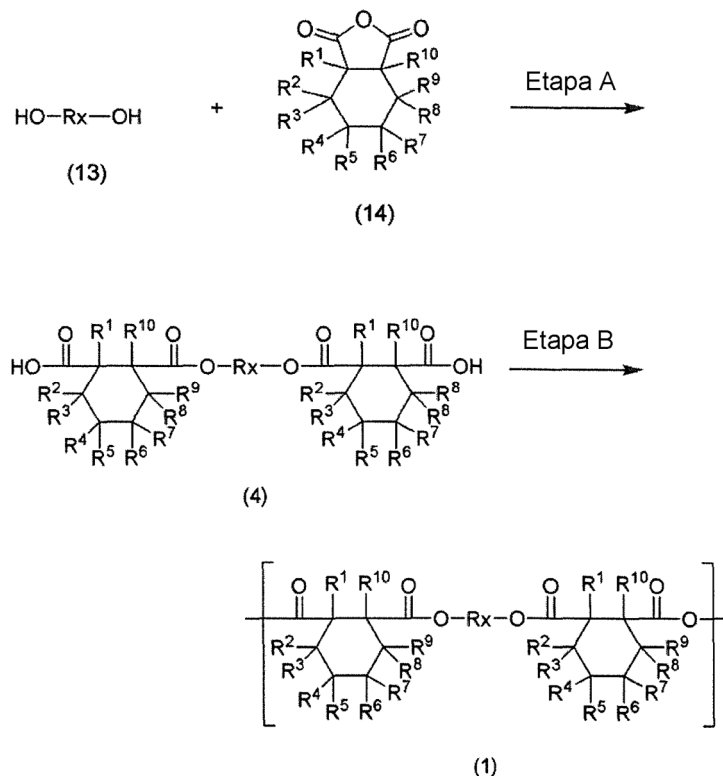
2. procedimiento para producir anhídrido de ácido policarboxílico

El procedimiento para producir el anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención no está particularmente limitado en tanto que se obtenga un compuesto que tiene la unidad estructural representada por la fórmula (1). Lo siguiente describe un procedimiento para producir el anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes descrito en (1-1) anteriormente, o el anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de tres componentes descrito en (1-2) anteriormente.

(2-1) Procedimiento para producir anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes

El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes de la presente invención se produce, por ejemplo, como se muestra en la siguiente fórmula 1 de reacción.

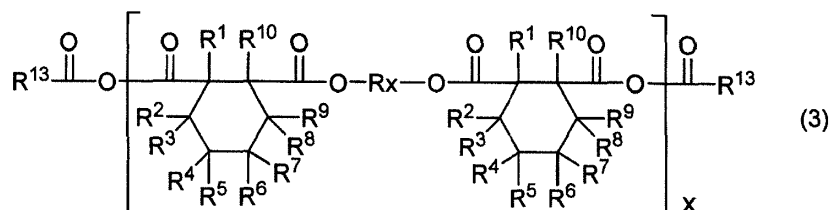
Fórmula 1 de reacción



en el que Rx, y R¹ a R¹⁰ son como se definen anteriormente.

Específicamente, el procedimiento para producir el anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de dos componentes de la presente invención comprende hacer reaccionar un compuesto diólico representado por la fórmula (13) con un anhídrido de ácido carboxílico representado por la fórmula (14) para obtener un compuesto de ácido dicarboxílico representado por la fórmula (4) (etapa A), y llevar a cabo una reacción de condensación en un líquido de reacción que contiene el compuesto (4) obtenido, para producir un compuesto que tiene la unidad estructural representada por la fórmula (1) (etapa B).

La reacción de condensación en la etapa B anterior se puede llevar a cabo en presencia de un agente de condensación. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente de condensación, se produce un compuesto de anhídrido de ácido policarboxílico representado por la fórmula (3):



en la que Rx, R¹ a R¹⁰, R¹³, y x son como se definen anteriormente.

Etapa A

En la Etapa A, se hace reaccionar un compuesto diólico representado por la fórmula (13) y un anhídrido de ácido policarboxílico representado por la fórmula (14) para producir un compuesto de ácido dicarboxílico representado por la fórmula (4).

La reacción de la etapa A no está limitada, y se puede llevar a cabo según un procedimiento general para hacer reaccionar diol con anhídrido de ácido carboxílico.

La reacción de la etapa A se lleva a cabo en un disolvente apropiado, o en condiciones libres de disolventes.

Los ejemplos de disolventes, cuando se usan, incluyen disolventes a base de hidrocarburos aromáticos, tales

como benceno, tolueno y xileno; disolventes a base de hidrocarburos halogenados, tales como diclorometano, cloroformo, y dicloroetano; disolventes a base de amidas, tales como N-metilpirrolidona (NMP), N,N-dimetilacetamida, y N,N-dimetilformamida; disolventes a base de cetona, tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, diisobutil cetona, 2-heptanona, 4-heptanona, 2-octanona, ciclopentanona, ciclohexanona, y acetilacetona; disolventes a base de éter glicólico, tales como éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, y acetato de éter monometílico de propilenglicol; disolventes a base de éster, tales como γ -butirolactona y acetato de butilo; disolventes mixtos de estos; y similares. De éstos, la ciclohexanona o el acetato de éter monometílico de propilenglicol es particularmente preferible.

La cantidad del disolvente es generalmente 0 a 50% en peso, y preferentemente 10 a 30% en peso, por mol del diol representado por la fórmula (13).

La cantidad del compuesto (14) usado se puede ajustar adecuadamente, y es, por ejemplo, generalmente 1,8 a 3 veces en moles, y preferentemente 2,2 veces en moles, con respecto a 1 mol del diol representado por la fórmula (13).

La temperatura de reacción en la etapa A varía dependiendo de, por ejemplo, los tipos de los compuestos de partida usados, y no está particularmente limitada. La temperatura de reacción está preferentemente en un intervalo de 50 a 150°C, y más preferentemente 90 a 120°C.

El tiempo de reacción en la etapa A varía dependiendo de, por ejemplo, la temperatura de reacción y los tipos de los compuestos de partida usados, y no está particularmente limitado. El tiempo de reacción está preferentemente en un intervalo de 0,5 a 10 horas, y más preferentemente 1 a 5 horas.

Etapa B

En la Etapa B, se lleva a cabo una reacción de condensación en un líquido de reacción que contiene el compuesto (4) obtenido en la etapa A para producir un anhídrido de ácido policarboxílico.

La reacción en la etapa B anterior se puede llevar a cabo según un procedimiento general para llevar a cabo una reacción de condensación de ácido dicarboxílico.

La reacción de la etapa B se lleva a cabo en un disolvente apropiado, o en condiciones libres de disolvente.

El tipo del disolvente usado en la etapa B puede ser el mismo o diferente del disolvente usado en la etapa A.

Cuando se usa un disolvente, la cantidad del disolvente usado se puede ajustar adecuadamente, y es, por ejemplo, generalmente 0 a 500% en peso, y preferentemente 200 a 400% en peso, por mol del compuesto de ácido dicarboxílico representado por la fórmula (4).

La reacción de condensación en la etapa B se puede llevar a cabo en presencia de un agente de condensación. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente de condensación, los ejemplos del agente de condensación incluyen anhídridos carboxílicos, tales como anhídrido acético, anhídrido propiónico, y anhídrido de ácido bis(ciclohexanocarboxílico). De estos compuestos, el anhídrido acético es particularmente preferible.

La cantidad del agente de condensación usado se puede ajustar adecuadamente, y es, por ejemplo, generalmente 3 a 7 veces en moles, y preferentemente 3 a 4 veces en moles, con respecto a 1 mol del compuesto representado por la fórmula (4).

Específicamente, por ejemplo, cuando se usa anhídrido acético como el agente de condensación, a fin de promover adicionalmente la reacción de condensación, la reacción se lleva a cabo preferentemente mientras que el ácido acético, obtenido como subproducto a medida que transcurre la reacción, se separa por destilación del sistema de reacción. Cuando se usa un disolvente, la reacción de condensación se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante un procedimiento que comprende añadir gota a gota un disolvente mencionado anteriormente al sistema de reacción, mientras que se separan por destilación el ácido acético obtenido como subproducto y el disolvente.

La temperatura de reacción en la etapa B varía dependiendo de, por ejemplo, los tipos de los compuestos de partida usados, y no está particularmente limitada. La temperatura de reacción está preferentemente en un intervalo de 50 a 150°C, y más preferentemente 90 a 120°C.

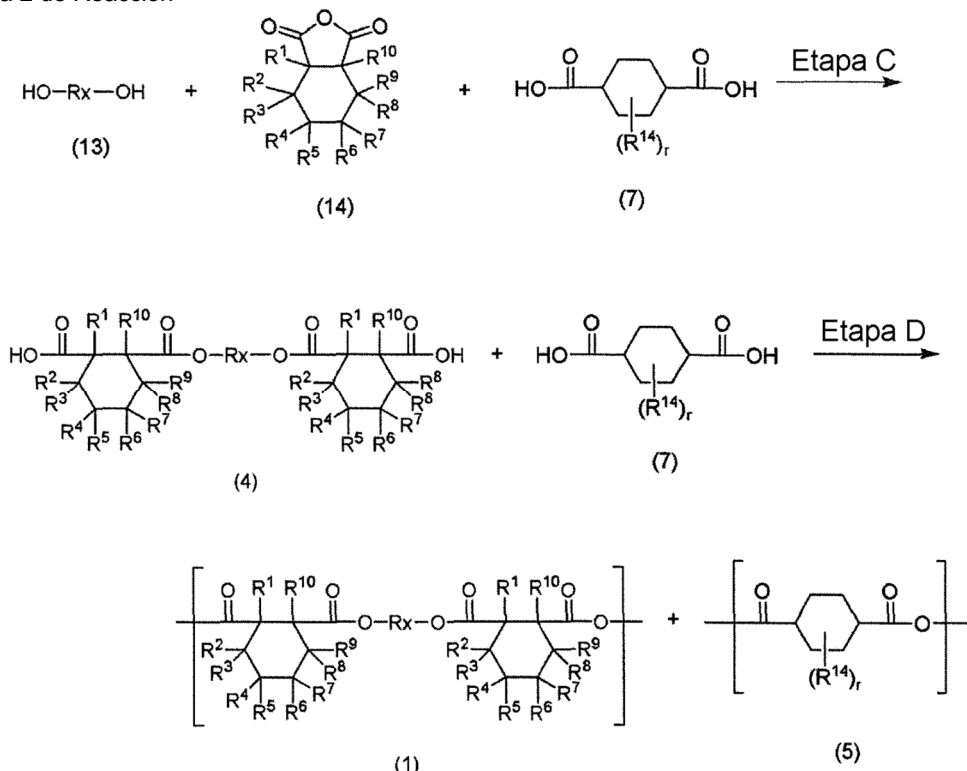
El tiempo de reacción en la etapa B varía dependiendo de, por ejemplo, la temperatura de reacción y los tipos de los compuestos de partida usados, y no está particularmente limitado. El tiempo de reacción está preferentemente en un intervalo de 0,5 a 20 horas, y más preferentemente 1 a 10 horas.

La etapa B se puede llevar a cabo tras purificar el compuesto obtenido a través de la reacción de la etapa A anterior, o se puede llevar a cabo de forma continua tras la etapa A sin purificación.

(2-2) Procedimiento para producir un anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de tres componentes

El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de tres componentes de la presente invención se produce como se muestra en la siguiente fórmula 2 de Reacción.

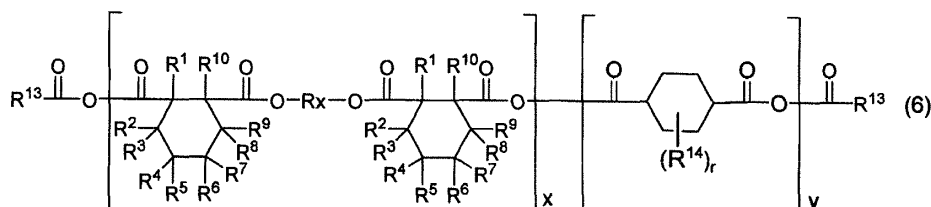
Fórmula 2 de Reacción



en la que Rx, R¹ a R¹⁰, R¹⁴, y r son como se definen anteriormente.

El anhídrido de ácido policarboxílico de sistema de tres componentes de la presente invención se puede producir, por ejemplo, i) colocando el compuesto (13), el compuesto (14) y el compuesto (7) en un sistema de reacción todos a la vez, y llevando a cabo las etapas C y D (Fórmula 2 de Reacción); o ii) haciendo reaccionar el compuesto (13) con el compuesto (14) para obtener en primer lugar el compuesto (4) (etapa A de la fórmula 1 de Reacción), y haciendo reaccionar entonces el compuesto (4) obtenido con el compuesto (7) (etapa D).

La reacción en la etapa D se puede llevar a cabo en presencia de un agente de condensación. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente de condensación, se produce un compuesto de anhídrido de ácido policarboxílico representado por la fórmula (6):



en la que Rx, R¹ a R¹⁰, R¹³, R¹⁴, r, x, e y son como se definen anteriormente.

Etapa C

En la Etapa C, se hace reaccionar un compuesto diólico representado por la fórmula (13), un anhídrido de ácido carboxílico representado por la fórmula (14), y un compuesto de ácido ciclohexanodicarboxílico representado por la fórmula (7), para obtener una mezcla de un compuesto de ácido dicarboxílico representado por la fórmula (4) y

un compuesto de ácido ciclohexanodicarboxílico representado por la fórmula (7).

En la reacción de la etapa C, en primer lugar se hacen reaccionar el compuesto (13) y el compuesto (14) para obtener una mezcla de compuesto (4) y el compuesto (7).

Por lo tanto, tras llevar a cabo la etapa A mostrada en la fórmula 1 de Reacción, el compuesto (4) obtenido se puede hacer reaccionar con el compuesto (7).

La reacción de la etapa C se lleva a cabo en un disolvente apropiado, o en condiciones libres de disolvente.

El disolvente usado en la etapa C puede ser del mismo tipo que el del disolvente mencionado en la etapa A anterior.

Cuando se usa un disolvente, la cantidad del disolvente usado se puede ajustar adecuadamente, y es, por ejemplo, generalmente 0 a 50% en peso, y preferentemente 10 a 30% en peso, por mol del compuesto de ácido dicarboxílico representado por la fórmula (4).

La temperatura de reacción varía dependiendo de, por ejemplo, los tipos de los compuestos de partida usados, y no está particularmente limitada. La temperatura de reacción está preferentemente en un intervalo de 50 a 150°C, y más preferentemente 90 a 120°C.

El tiempo de reacción varía dependiendo de, por ejemplo, la temperatura de reacción y los tipos de los compuestos de partida usados, y no está particularmente limitado. El tiempo de reacción está preferentemente en un intervalo de 0,5 a 10 horas, y más preferentemente 1 a 5 horas.

Etapa D

En la Etapa D, un compuesto de ácido dicarboxílico representado por la fórmula (4) y un compuesto de ácido ciclohexanodicarboxílico representado por la fórmula (7) se someten a una reacción de condensación para producir un anhídrido de ácido policarboxílico que tiene la unidad estructural representada por la fórmula (1) y la unidad estructural representada por la fórmula (5).

La reacción de la etapa D se lleva a cabo según un procedimiento general para llevar a cabo una reacción de condensación de ácido dicarboxílico, y la reacción se lleva a cabo en un disolvente, o en condiciones libres de disolvente. El tipo del disolvente usado en la etapa D puede ser el mismo o diferente del disolvente usado en la etapa C.

Cuando se usa un disolvente, la cantidad del disolvente usado se puede ajustar adecuadamente, y es, por ejemplo, generalmente 0 a 500 partes en peso, y preferentemente 200 a 400 partes en peso, por mol del compuesto de ácido dicarboxílico representado por la fórmula (4).

La reacción de condensación en la etapa D se puede llevar a cabo en presencia de un agente de condensación. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente de condensación, los ejemplos del agente de condensación incluyen anhídridos carboxílicos, tales como anhídrido acético, anhídrido propiónico, y anhídrido de ácido bis(ciclohexanocarboxílico). De estos compuestos, el anhídrido acético es particularmente preferible.

La cantidad del agente de condensación usado se puede ajustar adecuadamente, y es, por ejemplo, generalmente 6 a 10 veces en moles, y preferentemente 6 a 8 veces en moles, con respecto a 1 mol del compuesto representado por la fórmula (4).

Específicamente, por ejemplo, cuando se usa anhídrido acético como el agente de condensación, a fin de promover adicionalmente la reacción de condensación, la reacción se lleva a cabo preferentemente mientras que el ácido acético obtenido como subproducto a medida que transcurre la reacción se separa del sistema de reacción por destilación. Cuando se usa un disolvente, la reacción de condensación se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante un procedimiento que comprende añadir gota a gota un disolvente mencionado anteriormente al sistema de reacción, mientras que el ácido acético obtenido como subproducto y el disolvente se separan por destilación.

La relación molar de alimentación del ácido ciclohexanodicarboxílico representado por la fórmula (7) anterior al compuesto representado por la fórmula (4) anterior está preferentemente en un intervalo de 0,1:99,9 a 70:30, y más preferentemente 10:90 a 55:45.

La temperatura de reacción varía dependiendo, por ejemplo, de los tipos de los compuestos de partida usados, y no está particularmente limitada. La temperatura de reacción está preferentemente dentro de un intervalo de 50 a 150°C, y más preferentemente 90 a 120°C.

El tiempo de reacción varía dependiendo de, por ejemplo, la temperatura de reacción y los tipos de los compuestos de partida usados, y no está particularmente limitado. El tiempo de reacción está preferentemente en un intervalo de 0,5 a 20 horas, y más preferentemente 1 a 10 horas.

- 5 La etapa D se puede llevar a cabo tras purificar el compuesto obtenido a través de la reacción de la etapa C anterior, o se puede llevar a cabo de forma continua tras la etapa C sin purificación.

10 Las reacciones de la fórmula 1 de Reacción y la fórmula 2 de Reacción se pueden llevar a cabo a presión normal, a presión reducida, o a presión elevada. La atmósfera cuando se lleva a cabo la reacción anterior no está limitada en tanto que no se inhiba la reacción. La reacción se puede llevar a cabo en cualquiera de, por ejemplo, atmósfera de aire, atmósfera de nitrógeno, y atmósfera de argón. Las reacciones anteriores se pueden llevar a cabo mediante cualquier procedimiento (por ejemplo, por lotes, semidiscontinuo, o continuo).

15 Cada compuesto obtenido en la fórmula 1 de Reacción y fórmula 2 de Reacción se obtiene mediante separación y purificación de la mezcla de reacción por medio de, por ejemplo, filtración, concentración, extracción, cristalización, recristalización, o cromatografía en columna, o mediante una mezcla de estos medios.

20 El anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención también se puede usar como una composición que contiene disolvente, para diversas aplicaciones, sin llevar a cabo la separación y purificación.

Agente de endurecimiento de resina epoxídica

25 El agente de endurecimiento de la resina epoxídica según la presente invención contiene el anhídrido de ácido policarboxílico descrito anteriormente.

El anhídrido de ácido policarboxílico se puede usar solo, como agente de endurecimiento para resina epoxídica. Según una forma de realización preferida, sin embargo, el anhídrido de ácido policarboxílico se usa como agente de endurecimiento para resina epoxídica después de mezclarlo con un acelerador del endurecimiento.

30 El agente de endurecimiento de la resina epoxídica según la presente invención se puede usar solo, o en combinación de dos o más.

35 El agente de endurecimiento de la resina epoxídica según la presente invención se puede usar en un estado en el que está disuelto en un disolvente. En este caso, para obtener una película excelente, la concentración del anhídrido de ácido policarboxílico es preferentemente 5 a 60% en peso, y además preferentemente 10 a 50% en peso.

Composición de resina epoxídica

40 La composición de resina epoxídica según la presente invención contiene un agente de endurecimiento de la resina epoxídica que contiene un anhídrido de ácido policarboxílico (a), una resina epoxídica (b), y un acelerador del endurecimiento (c).

45 El agente de endurecimiento de la resina epoxídica que contiene anhídrido de ácido policarboxílico (a) es un componente descrito en la sección "Anhídrido de ácido policarboxílico" anterior.

50 La composición de resina epoxídica según la presente invención se puede usar en combinación con un agente de endurecimiento de resina epoxídica bien conocido (por ejemplo, ácido carboxílico o anhídrido de ácido del mismo) distinto del agente de endurecimiento de la resina epoxídica que contiene anhídrido de ácido policarboxílico (a), si es necesario.

55 La resina epoxídica (b) mezclada en la composición de resina epoxídica según la presente invención puede ser una resina epoxídica conocida hasta ahora. Sus ejemplos incluyen, pero no se limitan a, resina epoxídica de tipo bisfenol A, resina epoxídica de tipo bisfenol F, resina epoxídica de tipo bisfenol S, resina epoxídica de tipo novolaca fenólica, resina epoxídica de tipo novolaca cresólica, resina epoxídica cicloalifática, resina epoxídica de tipo bisfenol A hidrogenado, resina epoxídica de tipo éter diglicidílico de bisfenol A hidrogenado, resina epoxídica de tipo bisfenol AD hidrogenado, resina epoxídica de tipo éter diglicidílico de bisfenol AD hidrogenado, éter diglicidílico de propilenglicol, éter poliglicidílico de pentaeritritol, y resinas epoxídicas alifáticas similares; resinas epoxídicas de 1,3,5-tris(2,3-epoxipropil)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-triona y de tipo triazínicas similares; resinas epoxídicas que consisten en ácido carboxílico alifático o aromático, y epiclorohidrina; resinas epoxídicas heterocíclicas; resinas epoxídicas que contienen un anillo espiro; resinas acrílicas que contienen epoxi; resinas modificadas epoxídicas; y diversas resinas epoxídicas. Estas resinas epoxídicas se pueden usar individualmente, o en combinación de dos o más.

65 Los ejemplos de resinas epoxídicas particularmente recomendadas incluyen resina epoxídica de tipo bisfenol A, resina epoxídica de tipo éter diglicidílico de bisfenol A hidrogenado, resina epoxídica de tipo bisfenol A, 1,3,5-

tris(2,3-epoxipropil)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, y similares.

En el agente de endurecimiento de la resina epoxídica, la relación del grupo anhídrido de ácido del agente de endurecimiento (a) con respecto a un grupo epoxi de la resina epoxídica (b) (relación equivalente de grupo de anhídrido de ácido/grupo epoxi) está preferentemente en un intervalo de 0,8 a 1,2, y más preferentemente 0,9 a 1,1.

El acelerador del endurecimiento (c) mezclado en la composición de resina epoxídica de la presente invención puede ser un acelerador del endurecimiento conocido hasta ahora (catalizador del endurecimiento). Sus ejemplos incluyen compuestos de amina terciaria, tales como trietilamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilanilina, y tris(dimetilaminometil)fenol; compuestos imidazólicos, tales como 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, y 1-cianoetil-2-undecilimidazol; sales de amonio cuaternario, tales como bromuro de tetraetilamonio y bromuro de tetrabutilamonio; compuestos metálicos orgánicos, tales como acetato de cinc, acetato de sodio, octilato de cinc, octilato de estaño, acetilacetato de aluminio; compuestos orgánicos a base de fósforo, tales como trifenilfosfina y fosfito de trifenilo; y similares.

Estos aceleradores del endurecimiento se pueden usar individualmente, o en combinación de dos o más. De estos aceleradores del endurecimiento, son preferidos los compuestos de amina terciaria y los compuestos orgánicos a base de fósforo.

La cantidad del acelerador del endurecimiento (c) mezclado en la composición de resina epoxídica de la presente invención es 0,1 a 5 partes en peso, y preferentemente 0,5 a 2 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina epoxídica (b). El uso del acelerador del endurecimiento en una cantidad de 0,5 partes en peso o más hace posible acortar además el tiempo para el endurecimiento.

La composición de resina epoxídica de la presente invención contiene opcionalmente de forma adecuada otros aditivos en tal grado que no se ven alterados los efectos de la presente invención. Los ejemplos de los aditivos incluyen un absorbente de la radiación ultravioleta, un agente antioxidante, un estabilizador de la luz, un pigmento, un colorante, una carga, un agente pirorretardante, un agente regulador del flujo, un agente nivelador, un ajustador de la tensión superficial, un agente de pegajosidad, un agente de acoplamiento, un agente desespumante, un agente antiestático, un disolvente, y similar.

Cuando se usan, estos aditivos opcionales se pueden usar en una cantidad en un intervalo que se usa generalmente, en tanto que no se vean alterados los efectos de la presente invención. La cantidad es, por ejemplo, 10 partes en peso o menos basado en 100 partes en peso de la suma del agente de endurecimiento (a), la resina epoxídica (b), y el acelerador del endurecimiento (c).

La composición de resina epoxídica de la presente invención se puede producir mezclando y agitando las cantidades predeterminadas del agente de endurecimiento de la resina epoxídica que contiene anhídrido de ácido policarboxílico (a), la resina epoxídica (b), y el acelerador del endurecimiento (c), y opcionalmente otros aditivos, usando un medio conocido.

Cada componente del agente de endurecimiento de la resina epoxídica, de la resina epoxídica, del acelerador del endurecimiento, y de otros aditivos, se pueden añadir de una sola vez, o se pueden añadir gradualmente en varias porciones.

Los aditivos opcionales se pueden mezclar mediante adición en cualquier etapa; por ejemplo, los aditivos opcionales se pueden mezclar en el momento de mezclar el agente de endurecimiento con el acelerador del endurecimiento, antes de la adición de la resina epoxídica, en el momento de la adición de la resina epoxídica, o después de la adición de la resina epoxídica.

La composición de la resina epoxídica de la presente invención presenta un tiempo de gel a 140°C dentro de un intervalo de preferentemente 100 a 500 segundos, y más preferentemente 200 a 400 segundos.

Según la composición de resina de la presente invención, el propio anhídrido de ácido policarboxílico no sufre volatilización. Por lo tanto, incluso cuando una resina epoxídica se usa y se endurece por calor, el balance de la composición de la composición de resina permanece estable.

Artículo moldeado de resina epoxídica

El artículo moldeado de resina epoxídica (producto endurecido) de la presente invención se produce usando una composición de resina epoxídica que contiene un agente de endurecimiento de la resina epoxídica que contiene anhídrido de ácido policarboxílico (a), una resina epoxídica (b), y un acelerador del endurecimiento (c), y opcionalmente otros aditivos.

El artículo moldeado de resina epoxídica así obtenido (producto endurecido) de la presente invención tiene una

temperatura de transición vítrea (T_g) elevada, así como una transparencia inicial, resistencia al amarilleamiento térmico, dureza de la superficie, resistencia a álcalis, resistencia a disolventes, flexibilidad, y adhesividad excelentes. El artículo moldeado de resina epoxídica de la presente invención es de esta forma adecuado para formar, en particular, una película delgada, que requiere el endurecimiento a una temperatura relativamente elevada.

Los ejemplos del procedimiento para producir una película delgada a partir de la composición de resina epoxídica de la presente invención incluyen un procedimiento que comprende aplicar la composición a un sustrato, y endurecer la película para obtener una película que tiene, en particular, un grosor de 1 mm o menos. El grosor de la película es preferentemente de aproximadamente 0,3 mm o menos. El límite inferior del grosor de la película es generalmente de aproximadamente 0,001 mm.

Los ejemplos del sustrato incluyen, pero no se limitan particularmente a, vidrios, materiales cerámicos, aluminio, CCL (laminados recubiertos de cobre), películas poliméricas resistentes al calor, y similares.

El procedimiento de aplicación de la composición de resina epoxídica de la presente invención a un sustrato no está particularmente limitado, y se puede usar sin limitación en cualesquiera procedimientos conocidos hasta ahora. Los ejemplos incluyen procedimientos conocidos tales como impresión serigráfica, recubrimiento con masa fundida caliente, revestidor de coma, revestidor de rodillos, revestidor de barra, revestidor de grabado, revestidor de cortina, revestidor de pulverización, revestidor de cuchilla de aire, revestidor inverso, y revestidor de inmersión y recubrimiento.

El procedimiento para endurecer una película no está particularmente limitado, y se pueden usar procedimientos conocidos. Para el endurecimiento, se puede usar el equipo de endurecimiento conocido hasta ahora, tal como un horno de endurecimiento cerrado o un horno de túnel capaz de un endurecimiento continuo. Para el calentamiento, se puede usar un procedimiento conocido hasta ahora, tal como circulación de aire caliente, calentamiento por infrarrojos, o calentamiento con alta frecuencia.

El endurecimiento se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 120 a 200°C durante de aproximadamente 5 minutos a 5 horas. En particular, el endurecimiento se lleva a cabo preferentemente de aproximadamente 120 a 180°C durante de aproximadamente 10 minutos a 3 horas.

El artículo moldeado de resina epoxídica (producto endurecido) de la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de preferentemente 80 a 200°C, y más preferentemente 110 a 200°C. La temperatura de transición vítrea se puede medir usando un procedimiento de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

El artículo moldeado de resina epoxídica (producto endurecido) de la presente invención tiene preferentemente una permeabilidad elevada dentro de la región de longitud de onda de la luz visible a la luz ultravioleta cercana. Con respecto al artículo moldeado de resina epoxídica de la presente invención, la transparencia inicial (YI) y la resistencia al amarilleamiento térmico (ΔYI) tras el tratamiento con calor a 150°C durante 5 días se pueden calcular en base a una reflectancia medida usando un espectrocolorímetro (CM-5 (producido por Konica Minolta Co., Ltd.)).

YI representa el grado de amarilleamiento en el artículo moldeado. Un valor más pequeño indica una excelente falta de color y excelente transparencia, y un valor más grande representa un mayor amarilleamiento. ΔYI representa el grado de amarilleamiento tras la histéresis térmica, es decir, resistencia al amarilleamiento térmico. Un valor más pequeño indica una resistencia al amarilleamiento térmico más excelente del producto endurecido.

YI está preferentemente en un intervalo de -0,5 a 3, y más preferentemente -0,5 a 2. ΔYI está preferentemente en un intervalo de 0 a 4, y más preferentemente 0 a 3,5.

El artículo moldeado de resina epoxídica (producto endurecido) de la presente invención tiene preferentemente una dureza del lápiz, medida según JIS K 5600-5-4 (ver. 20 de abril de 1999), de HB o superior, y más preferentemente H o superior.

El artículo moldeado de resina epoxídica (producto endurecido) de la presente invención tiene una excelente resistencia a álcalis, resistencia a disolventes, flexibilidad, y adhesividad.

Uso

El agente de endurecimiento de la resina epoxídica de la presente invención, el artículo moldeado de resina epoxídica de la presente invención, o la composición de resina epoxídica de la presente invención se pueden usar en diversos campos en los que se pueden usar resinas termoendurecibles. Los ejemplos incluyen un agente adhesivo, una composición de revestimiento, una tinta, un tóner, un agente de revestimiento, un material de moldeo (incluyendo, habitualmente, un asiento, una película, y FRP), un material de aislamiento eléctrico (incluyendo, por ejemplo, una tarjeta de circuito impreso, y un recubrimiento de hilos), un material sellante de

semiconductor, un material protector, un plastificante, un lubricante, un agente de tratamiento de fibras, un tensioactivo, un medicamento, una sustancia química agrícola, y similares.

El artículo moldeado de resina epoxídica anterior tiene excelente transparencia y resistencia al amarilleamiento térmico, y de este modo se usa adecuadamente como diversos sustratos de vidrio, componentes de automoción, materiales de revestimiento duros transparentes de una pantalla de cristal líquido, una pantalla de plasma, y otros dispositivos de presentación. Es importante que una pantalla de cristal líquido tenga resistencia al amarilleamiento, que se produce debido a una temperatura de retroiluminación elevada. Por lo tanto, la composición de resina epoxídica de la presente invención se usa adecuadamente como material de revestimiento para una pantalla de cristal líquido. En consecuencia, el artículo moldeado de resina epoxídica de la presente invención también es útil como un material de revestimiento para una pantalla.

Ejemplos

Los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran a continuación para describir la presente invención con mayor detalle. Sin embargo, la presente invención no está limitada a estos ejemplos. Las abreviaturas de los compuestos en los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran a continuación.

Abreviaturas de compuestos

Anhídrido de ácido

RIKACID HH: anhídrido hexahidroftálico (producido por New Japan Chemical Co., Ltd.)

RIKACID MH-T: anhídrido 4-metilhexahidroftálico (producido por New Japan Chemical Co., Ltd.)

RIKACID HNA-100: una mezcla de anhídrido metilbicyclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y anhídrido bicyclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico (producida por New Japan Chemical Co., Ltd.)

Compuesto de ácido dicarboxílico

CHDA: ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (producido por New Japan Chemical Co., Ltd.)

Alcoholes

RIKABINOL HB: bisfenol A hidrogenado (producido por New Japan Chemical Co., Ltd.)

27-DH: decahidro-2,7-naftalenodiol (producido por Sugai Chemical Industry Co., Ltd.)

1,4-CHD: 1,4-ciclohexanodiol (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

BHD: 1,1-biciclohexil-4,4-diol (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

1,6-HD: 1,6-hexanodiol (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

BEPD: 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol (producido por KH Neochem Co., Ltd.)

NPG: neopentilglicol (producido por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.)

CHDM: 1,4-ciclohexanodimetanol (producido por New Japan Chemical Co., Ltd.)

Disolvente

CHN: ciclohexanona (producida por Nacalai Tesque, Inc.)

PGMEA: acetato de éter monometílico de propilenglicol (producido por KH Neochem Co., Ltd.)

Resina epoxídica

jER828: resina epoxídica de tipo bisfenol A (producida por Mitsubishi Chemical Corporation)

HBE-100: resina epoxídica de éter de diglicidilo de tipo bisfenol A hidrogenado (producida por New Japan Chemical Co., Ltd.)

Acelerador del endurecimiento

TBP-BB: bromuro de tetrabutilfosfonio (producido por Hokko Chemical Industry Co., Ltd.)

Ejemplo 1

- 5 (1) Se añadieron 17,6 g de RIKABINOL HB (73,0 mmoles) y 22,5 g de RIKACID HH (146,0 mmoles, que es 2,0 veces mmoles con respecto a RIKABINOL HB) a 15,0 g de CHN, y el producto resultante se agitó a 110°C durante 3 horas en una corriente de nitrógeno para obtener una disolución del compuesto de ácido dicarboxílico (HB/HH) en CHN.
- 10 (2) Se añadieron 26,1 g de anhídrido acético (255,5 mmoles, que es 3,5 veces mmoles con respecto a RIKABINOL HB) a la disolución del compuesto de ácido dicarboxílico anterior, y se agitó a 100°C durante 1 hora en una corriente de nitrógeno. La presión en el interior del reactor se redujo gradualmente hasta 10,7 a 13,3 kPa. Después, se añadió CHN gota a gota al reactor a un caudal de 60 ml/h, y la reacción de condensación se dejó transcurrir a 100°C a lo largo de 5 horas, mientras que se separó por destilación ácido acético producido como subproducto, junto con CHN, del sistema de reacción a un caudal de 60 ml/h. De esta manera, se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención.
- 15 Después, la disolución se diluyó con CHN, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución del anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 1 muestra los resultados. El espectro de absorción de infrarrojos (FT-IR) del anhídrido de ácido policarboxílico obtenido en (2) se midió mediante el siguiente procedimiento.
- 20

Espectro de absorción infrarrojo (FT-IR)

- 25 La disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida en el ejemplo 1 se secó a vacío, y el disolvente se separó por destilación. Después, se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico sólido escamoso. La tabla 1 muestra el espectro de este anhídrido de ácido policarboxílico medido mediante FT-IR.

IR: 2939 cm^{-1} , 2861 cm^{-1} , 1813 cm^{-1} , 1722 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} , 1299 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} , y 993 cm^{-1}

- 30 La figura 1 muestra un pico de un grupo de anhídrido de ácido (1813 cm^{-1}), que indica que se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico buscado.

Ejemplo 2

- 35 Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención como en el ejemplo 1, excepto que se usaron 12,4 g de 27-DH (73,0 mmoles) en lugar de 17,6 g de RIKABINOL HB (73,0 mmoles). Después, la disolución se diluyó con CHN, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico,
- 40 la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 1 muestra los resultados. La disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida se secó a vacío, y el disolvente se separó por destilación. Después, se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico sólido escamoso. La tabla 2 muestra el espectro de este anhídrido de ácido policarboxílico medido mediante FT-IR.

45 IR: 2929 cm^{-1} , 2861 cm^{-1} , 1812 cm^{-1} , 1722 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1184 cm^{-1} , y 992 cm^{-1}

La figura 2 representa un pico de un grupo de anhídrido de ácido (1812 cm^{-1}), que indica que se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico buscado.

Ejemplo 3

- 50 Se añadieron 13,3 g de RIKABINOL HB (55,3 mmoles), 17,1 g de RIKACID HH (110,6 mmoles, que es 2,0 veces mmoles con respecto a RIKABINOL HB), y 9,5 g de CHDA (55,3 mmoles, que es 1,0 veces mmoles con respecto a RIKABINOL HB) a 15,0 g de PGMEA, y el producto resultante se agitó a 110°C durante 3 horas bajo corriente de nitrógeno para obtener una disolución de compuesto de ácido dicarboxílico (HB/HH) en PGMEA. Se añadieron 39,5 g de anhídrido acético (387,3 mmoles, que es 7,0 veces mmoles con respecto a RIKABINOL HB) a la disolución del compuesto de ácido dicarboxílico anterior, y se agitó a 100°C durante 1 hora bajo corriente de nitrógeno. La presión dentro del reactor se redujo gradualmente hasta 10,7 a 13,3 kPa. Después, se añadió gota a gota CHN al reactor, a un caudal de 60 ml/h, y la reacción de condensación se dejó transcurrir a 100°C a lo largo de 5 horas, mientras que se separó por destilación el ácido acético producido como subproducto, junto con CHN, del sistema de reacción a un caudal de 60 ml/h. De esta manera, se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención. Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 1 muestra los resultados. La disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida se secó a vacío, y el disolvente se separó por destilación. Después, se obtuvo un anhídrido de ácido
- 55
- 60
- 65

policarboxílico sólido escamoso. La tabla 3 muestra el espectro de este anhídrido de ácido policarboxílico medido mediante FT-IR.

IR: 2940 cm^{-1} , 2861 cm^{-1} , 1809 cm^{-1} , 1722 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1188 cm^{-1} , y 983 cm^{-1}

La figura 3 muestra un pico de un grupo de anhídrido de ácido (1809 cm^{-1}), que indica que se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico buscado.

Ejemplo 4

Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención como en el ejemplo 3, excepto que se usaron 9,4 g de 27-DH (55,3 mmoles) en lugar de 13,3 g de RIKABINOL HB (55,3 mmoles). Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 1 muestra los resultados. La disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida se secó a vacío, y el disolvente se separó por destilación. Después, se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico sólido escamoso. La tabla 4 muestra el espectro de este anhídrido de ácido policarboxílico medido mediante FT-IR.

IR: 2934 cm^{-1} , 2861 cm^{-1} , 1808 cm^{-1} , 1722 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1186 cm^{-1} , y 983 cm^{-1}

La figura 4 muestra un pico de un grupo de anhídrido de ácido (1808 cm^{-1}), que indica que se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico buscado.

Ejemplo 5

Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención como en el ejemplo 3, excepto que se usaron 18,6 g de RIKACID MH-T (110,6 mmoles) en lugar de 17,1 g de RIKACID HH (110,6 mmoles). Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 1 muestra los resultados. La disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida se secó a vacío, y el disolvente se separó por destilación. Después, se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico sólido escamoso. La tabla 5 muestra el espectro de este anhídrido de ácido policarboxílico medido mediante FT-IR.

IR: 2946 cm^{-1} , 2867 cm^{-1} , 1809 cm^{-1} , 1724 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} , 1201 cm^{-1} , y 987 cm^{-1}

La figura 5 muestra un pico de un grupo de anhídrido de ácido (1809 cm^{-1}), que indica que se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico buscado.

Ejemplo 6

Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención como en el ejemplo 3, excepto que se usaron 6,4 g de 1,4-CHD (55,3 mmoles) en lugar de 13,3 g de RIKABINOL HB (55,3 mmoles). Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 1 muestra los resultados. La disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida se secó a vacío, y el disolvente se separó por destilación. Después, se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico sólido escamoso. La tabla 6 muestra el espectro de este anhídrido de ácido policarboxílico medido mediante FT-IR.

IR: 2942 cm^{-1} , 2862 cm^{-1} , 1807 cm^{-1} , 1722 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1183 cm^{-1} , y 983 cm^{-1}

La figura 6 muestra un pico de un grupo de anhídrido de ácido (1807 cm^{-1}), que indica que se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico buscado.

Ejemplo 7

Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención como en el ejemplo 6, excepto que se usaron 18,6 g de RIKACID MH-T (110,6 mmoles) en lugar de 17,1 g de RIKACID HH (110,6 mmoles). Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 1 muestra los resultados. La disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida se secó a vacío, y el disolvente se separó por destilación. Después, se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico sólido escamoso. La tabla 7 muestra el espectro de este anhídrido de ácido policarboxílico medido mediante FT-IR.

IR: 2948 cm^{-1} , 2869 cm^{-1} , 1808 cm^{-1} , 1724 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} , 1188 cm^{-1} , y 986 cm^{-1}

La figura 7 muestra un pico de un grupo de anhídrido de ácido (1808 cm^{-1}), que indica que se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico buscado.

Ejemplo 8

Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención como en el ejemplo 3, excepto que se usaron 11,0 g de BHD (55,3 mmoles) en lugar de 13,3 g de RIKABINOL HB (55,3 mmoles). Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 9

Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención como en el ejemplo 8, excepto que se usaron 18,6 g de RIKACID MH-T (110,6 mmoles) en lugar de 17,1 g de RIKACID HH (110,6 mmoles). Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 1 muestra los resultados. La disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida se secó a vacío, y el disolvente se separó por destilación. Después, se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico sólido escamoso. La tabla 8 muestra el espectro de este anhídrido de ácido policarboxílico medido mediante FT-IR.

IR: 2943 cm^{-1} , 2862 cm^{-1} , 1809 cm^{-1} , 1723 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} , 1193 cm^{-1} , y 987 cm^{-1}

La figura 8 muestra un pico de un grupo de anhídrido de ácido (1809 cm^{-1}), que indica que se obtuvo un anhídrido de ácido policarboxílico buscado.

Ejemplo 1 comparativo

Se añadieron 11,1 g de 1,6-HD (93,9 mmoles) y 29,0 g de RIKACID HH (187,8 mmoles, que es 2,0 veces mmoles con respecto a 1,6-HD) a 15,0 g de PGMEA, y el producto resultante se agitó a 110°C durante 3 horas bajo corriente de nitrógeno para obtener una disolución de compuesto de ácido dicarboxílico (1,6-HD/HH) en PGMEA. Se añadieron 33,6 g de anhídrido acético (328,7 mmoles, que es 3,5 veces mmoles con respecto a 1,6-HD) a la disolución del compuesto de ácido dicarboxílico anterior, y se agitó a 100°C durante 1 hora bajo corriente de nitrógeno. La presión dentro del reactor se redujo gradualmente hasta 10,7 a 13,3 kPa. Después, se añadió gota a gota CHN al reactor, a un caudal de 60 ml/h, y la reacción de condensación se dejó transcurrir a 100°C a lo largo de 5 horas, mientras que se separó por destilación el ácido acético producido como subproducto, junto con CHN, del sistema de reacción a un caudal de 60 ml/h. De esta manera, se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico. Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 2 comparativo

Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico como en el ejemplo 1 comparativo, excepto que se usaron 15,0 g de BEPD (93,9 mmoles) en lugar de 11,1 g de 1,6-HD (93,9 mmoles). Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 3 comparativo

Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico como en el ejemplo 1 comparativo, excepto que se usaron 9,8 g de NPG (93,9 mmoles) en lugar de 11,1 g de 1,6-HD (93,9 mmoles). Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 4 comparativo

Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico como en el ejemplo 1 comparativo, excepto que

se usaron 13,5 g de CHDM (93,9 mmoles) en lugar de 11,1 g de 1,6-HD (93,9 mmoles). Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 5 comparativo

Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico como en el ejemplo 4 comparativo, excepto que se usaron 31,6 g de RIKACID MH-T (187,8 mmoles) en lugar de 29,0 g de RIKACID HH (187,8 mmoles). Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 6 comparativo

Se añadieron 7,9 g de 1,6-HD (66,8 mmoles), 20,6 g de RIKACID HH (133,6 mmoles, que es 2,0 veces mmoles con respecto a 1,6-HD) y 11,5 g de CHDA (66,8 mmoles, que es 1,0 veces mmoles con respecto a 1,6-HD) a 15,0 g de PGMEA, y el producto resultante se agitó a 110°C durante 3 horas bajo corriente de nitrógeno para obtener una disolución de compuesto de ácido dicarboxílico (1,6-HD/HH) en PGMEA. Se añadieron 47,7 g de anhídrido acético (467,6 mmoles, que es 7,0 veces mmoles con respecto a 1,6-HD) a la disolución del compuesto de ácido dicarboxílico, y se agitó a 100°C durante 1 hora bajo corriente de nitrógeno. La presión dentro del reactor se redujo gradualmente hasta 10,7 a 13,3 kPa. Después, se añadió gota a gota CHN al reactor, a un caudal de 60 ml/h, y la reacción de condensación se dejó transcurrir a 100°C a lo largo de 5 horas, mientras que se separó por destilación el ácido acético producido como subproducto, junto con CHN, del sistema de reacción a un caudal de 60 ml/h. De esta manera, se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico. Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 7 comparativo

Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico como en el ejemplo 4 comparativo, excepto que se usaron 10,7 g de BEPD (66,8 mmoles) en lugar de 7,9 g de 1,6-HD (66,8 mmoles). Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 8 comparativo

Se obtuvo una disolución del anhídrido de ácido policarboxílico como en el ejemplo 4 comparativo, excepto que se usaron 7,0 g de NPG (66,8 mmoles) en lugar de 7,9 g de 1,6-HD (66,8 mmoles). Después, la disolución se diluyó con PGMEA, de manera que el anhídrido de ácido policarboxílico fue 40% en peso. Usando la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico obtenida, se midió el peso molecular medio numérico, la volatilidad en el momento de calentarla, y el equivalente de anhídrido de ácido. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplos 9 a 11 comparativos

Se midió la volatilidad en el momento del calentamiento con respecto a RIKACID HH (Ejemplo 9 comparativo), RIKACID MH-T (Ejemplo 10 comparativo), y RIKACID HNA-100 (Ejemplo 11 comparativo). La tabla 2 muestra los resultados.

Peso molecular medio numérico

Se disolvieron aproximadamente 0,1 g de la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico en 2 ml de tetrahidrofurano, y se preparó una disolución de muestra para la medida del peso molecular. El peso molecular medio numérico M_n se midió en base a poliestireno usando cromatografía de permeación en gel (GPC), en las siguientes condiciones de medida.

Condiciones de medida:

- Aparato: bomba (LC-20AD, producida por Shimadzu Corporation), columna (Shodex KF-801, Shodex KF-802, Shodex KF-804, todas las cuales son producidas por Showa Denko K.K.), y detector (RID-10A, producido por Shimadzu Corporation)

- Eluyente: tetrahidrofurano
- Temperatura de la columna: 40°C; caudal: 1,0 ml/min.

5 Volatilidad en el momento del calentamiento

El disolvente de la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico se separó completamente por destilación a 120°C a una presión reducida de 0,7 kPa a lo largo de 30 a 40 minutos. Tras separar el disolvente por destilación, se colocaron 0,10 g del anhídrido de ácido policarboxílico obtenido sobre una placa metálica que tiene un diámetro de 40 mm y se calentó a 180°C durante 1 hora, y la volatilidad se midió en base al cambio del peso antes y después del calentamiento. La volatilidad se calculó usando la siguiente ecuación (1).

$$\text{Volatilidad (\%)} = (W_2 - W_1) \times 100 / W_1 \quad (1)$$

W₁: Peso (g) del anhídrido de ácido policarboxílico antes del calentamiento

W₂: Peso (g) del anhídrido de ácido policarboxílico después del calentamiento

Equivalente de anhídrido de ácido

Se colocaron 3,00 g de la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico en un matraz Erlenmeyer, y se añadieron 10 ml de piridina para su disolución. Además, se añadieron 50 ml de agua de intercambio iónico y se puso a reflujo durante 3 horas, y el producto resultante se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente (25°C). Después de permitir que se enfriara, se añadieron 5 gotas de disolución al 1% en peso de fenolftaleína, y la mezcla se valoró con disolución etanólica de hidróxido potásico 0,5 M. El punto en el que la coloración se mantuvo durante 30 segundos se consideró que es un punto terminal. El equivalente de anhídrido de ácido se calculó usando la siguiente ecuación (2). El equivalente de anhídrido de ácido (g/eq) expresa una masa de la disolución de anhídrido de ácido policarboxílico que contiene 1 mol del grupo de anhídrido de ácido, en gramos.

$$\text{Equivalente de anhídrido de ácido} = (B \times 2 \times 10^3) / (A \times N) \quad (2)$$

A: Disolución etanólica de hidróxido potásico 0,5 M (ml) usada en la valoración

B: Cantidad muestreada (g)

N: Normalidad de la disolución etanólica de hidróxido potásico

Ejemplos 10 a 19

Cada una de las disoluciones de anhídrido de ácido policarboxílico obtenidas en los ejemplos 1 a 9, una resina epoxídica, y un acelerador del endurecimiento se mezclaron en una relación de composición (partes en peso) mostrada en la tabla 3, para obtener una disolución de composición de resina epoxídica. La disolución de composición de resina epoxídica obtenida se usó para medir el tiempo de gel, la temperatura de transición vítrea, la transparencia inicial, la resistencia al amarilleamiento térmico, la dureza de superficie, la resistencia a álcalis, la resistencia a NMP, la flexibilidad, y la adhesividad. La tabla 3 muestra los resultados.

Ejemplos 12 a 20 Comparativos

Cada una de las disoluciones de anhídrido de ácido policarboxílico obtenidas en los ejemplos 1 a 8 Comparativos o MH-T, una resina epoxídica, y un acelerador del endurecimiento se mezclaron en una relación de composición (partes en peso) mostrada en la tabla 4, para obtener una disolución de composición de resina epoxídica. La disolución de composición de resina epoxídica obtenida se usó para medir el tiempo de gel, la temperatura de transición vítrea, la transparencia inicial, la resistencia al amarilleamiento térmico, la dureza de la superficie, la resistencia a álcalis, la resistencia a NMP, la flexibilidad, y la adhesividad. La tabla 4 muestra los resultados.

Tiempo de gel

Según JIS C2161-B (ver. 23 de marzo de 2010), se añadieron varias gotas de la disolución de composición de resina epoxídica sobre una placa metálica ajustada a 140°C, la superficie de la composición se trazó con un alambre, y se midió el tiempo (segundos) para formar una hebra entre la composición y el hilo.

Temperatura de transición vítrea

La disolución de composición de resina se vertió en una placa metálica de 4 cm de diámetro cubierta con hoja de aluminio, hasta un grosor tras el endurecimiento de 100 μm, y el disolvente se secó a 100°C durante 10 minutos,

seguido del endurecimiento a 130°C durante 2 horas. La hoja de aluminio se retiró del producto endurecido, y la medida se llevó a cabo usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC6220 (producido por SII NanoTechnology Inc.)) en las siguientes condiciones de medida, y el punto de inflexión obtenido se consideró como la temperatura de transición vítrea (°C).

Condiciones de medida

- La medida se llevó a cabo mientras que la temperatura se incrementaba desde -20°C hasta 180°C a una velocidad de 20°C/min.

Transparencia inicial (YI) y resistencia al amarilleamiento térmico (ΔYI)

Se obtuvo un producto endurecido que tiene un grosor de 100 μm de la misma manera como se obtuvo la muestra de ensayo, para medir la temperatura de transición vítrea, y la reflectancia del producto endurecido en un estado en el que la hoja de aluminio se adhirió sobre una superficie se midió usando un espectrocolorímetro CM-5 (producido por Konica Minolta Co., Ltd.). La YI se calculó en base a la reflectancia según ASTM D1925-70 (Reaprobado 1988). Se midió la YI antes de que el producto endurecido se tratara con calor, y la YI después de que el producto endurecido se tratara con calor a 150°C durante 5 días, y la diferencia entre estos valores se consideró que es la resistencia al amarilleamiento térmico (ΔYI). La YI representa el grado de amarilleamiento en la capa endurecida. Un valor más pequeño de YI indica una incoloridad y transparencia más excelente, mientras que un valor de YI más grande indica un amarilleamiento más fuerte. La ΔYI representa el grado de amarilleamiento tras la histéresis térmica, es decir, resistencia al amarilleamiento térmico. Un valor más pequeño de ΔYI indica una resistencia al amarilleamiento térmico más excelente del producto endurecido.

Dureza de la superficie

La disolución de composición de resina epoxídica se aplicó a una plancha de acero que tiene un grosor de 300 μm , y el disolvente se secó a 100°C durante 10 minutos, seguido del endurecimiento a 130°C durante 2 horas para formar una película endurecida que tiene un grosor de 30 μm . La película endurecida se sometió a rayado con lápiz, para medir la dureza de la superficie, siguiendo JIS K 5600-5-4 (ver. 20 de abril de 1999). Específicamente, la plancha de acero que tiene la película endurecida que se debe medir se rayó de aproximadamente 10 mm con un lápiz con una carga de 1 kg desde la parte de arriba con un ángulo de 45 grados, y se evaluó el grado de la rayadura. La dureza del lápiz más duro que no realizó una rayadura se consideró que es la dureza de la superficie.

Resistencia a álcalis

Se obtuvo una película endurecida de la misma manera como se obtuvo la muestra de ensayo para medir la dureza de la superficie, y se aplicó en gotas una disolución acuosa de NaOH al 5% en peso sobre la película endurecida sobre la plancha de acero a una temperatura ambiente de 25°C. Tras un lapso de 30 minutos, el producto resultante se lavó con agua, y se observaron visualmente y se evaluaron los cambios en el aspecto en una porción en la que se goteó la disolución. A continuación se muestran los criterios de evaluación:

O: No se observó ningún cambio sobre la superficie de la película endurecida.

x: Se observaron cambios sobre la superficie de la película endurecida.

Resistencia a NMP

Se obtuvo una película endurecida de la misma manera como se obtuvo la muestra de ensayo para medir la dureza de la superficie, y se evaluó la resistencia a NMP a una temperatura ambiente de 25°C usando N-metil-2-pirrolidona (NMP) mediante el mismo procedimiento como el descrito en la sección "Resistencia a álcalis". A continuación se muestran los criterios de evaluación:

O: No se observó ningún cambio en la superficie de la película endurecida.

x: Se observaron cambios en la superficie de la película endurecida.

Flexibilidad

Se obtuvo una película endurecida de la misma manera como se obtuvo la muestra de ensayo para medir la dureza de la superficie, la plancha de acero se dobló hasta un ángulo de 180°, y se observó visualmente y se evaluó el aspecto de la película endurecida en la porción doblada. A continuación se muestran los criterios de evaluación:

O: No se observó ningún cambio de aspecto.

x: Se observó desprendimiento o pelado en el aspecto de la película.

5 Adhesividad

Se obtuvo una película endurecida de la misma manera como se obtuvo la muestra de ensayo para medir la dureza de la superficie, la película endurecida sobre la plancha de acero se sometió a un ensayo de corte transversal según JIS K 5600-5-6 (ver. 20 de abril de 1999), se despegó una cinta de adhesivo de celofán, y se observó visualmente y se evaluó el aspecto de la película endurecida. A continuación se muestran los criterios de evaluación:

O: No se observó pelado en la película endurecida.

15 x: Se observó pelado en la película endurecida.

Tabla 1

Tabla 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Relación de alimentación (% en moles)									
CHDA	-	-	50	50	50	50	50	50	50
HB/HH	100	-	50	-	-	-	-	-	-
27-DH/HH	-	100	-	50	-	-	-	-	-
HB/MH-T	-	-	-	-	50	-	-	-	-
1,4-CHD/HH	-	-	-	-	-	50	-	-	-
1,4-CHD/MH-T	-	-	-	-	-	-	50	-	-
BHD/HH	-	-	-	-	-	-	-	50	-
BHD/MH-T	-	-	-	-	-	-	-	-	50
Peso molecular medio numérico	4700	3400	3200	2200	2600	3200	4300	3200	3200
Volatilidad (%) en el momento de calentar	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Equivalente de anhídrido de ácido	1140	925	935	613	757	610	635	728	734

20

Tabla 2

Tabla 2	Ej. 1 Comp.	Ej. 2 Comp.	Ej. 3 Comp.	Ej. 4 Comp.	Ej. 5 Comp.	Ej. 6 Comp.	Ej. 7 Comp.	Ej. 8 Comp.	Ej. 9 Comp.	Ej. 10 Comp.	Ej. 11 Comp.
Relación de alimentación (% en moles)											
CHDA	-	-	-	-	-	50	50	50	-	-	-
1,6-HD/HH	100	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
BEPD/HH	-	100	-	-	-	-	50	-	-	-	-
NPG/HH	-	-	100	-	-	-	-	50	-	-	-
CHDM/HH	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
CHDM/MH-T	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
Peso molecular medio numérico	3900	3100	4200	4000	3300	1300	1800	1300	-	-	-
Volatilidad (%) en el momento de calentar	0	0	0	0	0	0	0	0	100	99,3	99,2
Equivalente de anhídrido de ácido	611	642	709	734	756	515	734	535	-	-	-

Tabla 3

Tabla 3		Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19
Fórmula de la composición (partes en peso)	jER828	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
	HEB-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	Ejemplo 1	616	-	-	-	-	-	-	-	-	616
	Ejemplo 2	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ejemplo 3	-	-	506	-	-	-	-	-	-	-
	Ejemplo 4	-	-	-	331	-	-	-	-	-	-
	Ejemplo 5	-	-	-	-	409	-	-	-	-	-
	Ejemplo 6	-	-	-	-	-	330	-	-	-	-
	Ejemplo 7	-	-	-	-	-	-	343	-	-	-
	Ejemplo 8	-	-	-	-	-	-	-	394	-	-
	Ejemplo 9	-	-	-	-	-	-	-	-	397	-
	TBP-BB	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Propiedades del endurecimiento epoxídico	Tiempo de gel (segundos)	220	280	310	270	300	280	270	270	310	280
	Temperatura de transición vítrea (°C)	120	128	127	137	129	122	120	129	127	115
	Transparencia inicial (YI)	0,0	1,7	-0,1	0,6	-0,1	-0,1	0,0	-0,1	-0,1	0,0
	Resistencia al amarilleamiento térmico (ΔYI)	1,6	1,9	1,5	1,2	1,2	2,2	3,2	1,4	1,5	1,7
	Dureza de la superficie	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
	Resistencia a álcalis	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	Resistencia a NMP	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	Flexibilidad	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	Adhesividad	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o

Tabla 4

5

Tabla 4		Ej. 12 Comp.	Ej. 13 Comp.	Ej. 14 Comp.	Ej. 15 Comp.	Ej. 16 Comp.	Ej. 17 Comp.	Ej. 18 Comp.	Ej. 19 Comp.	Ej. 20 Comp.
Fórmula de la composición (partes en peso)	jER828	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Ejemplo Comparativo 1	330	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ejemplo Comparativo 2	-	347	-	-	-	-	-	-	-
	Ejemplo Comparativo 3	-	-	383	-	-	-	-	-	-
	Ejemplo Comparativo 4	-	-	-	388	-	-	-	-	-
	Ejemplo Comparativo 5	-	-	-	-	400	-	-	-	-
	Ejemplo Comparativo 6	-	-	-	-	-	278	-	-	-
	Ejemplo Comparativo 7	-	-	-	-	-	-	397	-	-
	Ejemplo Comparativo 8	-	-	-	-	-	-	-	289	-
	MH-T	-	-	-	-	-	-	-	-	91
	TBP-BB	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Propiedades del endurecimiento epoxídico	Tiempo de gel (segundos)	340	310	330	260	270	260	320	260	250
	Temperatura de transición vítrea (°C)	55	87	68	93	92	63	89	93	26
	Transparencia inicial (YI)	2,3	0,1	0,0	0,0	0,9	0,2	0,0	0,0	3,2
	Resistencia al	4,0	3,8	6,2	5,3	4,2	5,5	4,2	4,4	5,2

Tabla 4		Ej. 12 Comp.	Ej. 13 Comp.	Ej. 14 Comp.	Ej. 15 Comp.	Ej. 16 Comp.	Ej. 17 Comp.	Ej. 18 Comp.	Ej. 19 Comp.	Ej. 20 Comp.
	amarilleamiento térmico (ΔYI)									
	Dureza de la superficie	HB	HB	HB	H	HB	HB	H	H	5B
	Resistencia a álcalis	x	o	x	o	o	x	o	x	o
	Resistencia a NMP	x	x	o	x	x	x	o	o	x
	Flexibilidad	o	x	x	o	x	o	o	o	x
	Adhesividad	o	o	o	o	o	o	o	o	x

Los resultados mostrados en las tablas 1 a 4 confirman lo siguiente.

5 Los anhídridos de ácido policarboxílico obtenidos en los ejemplos 1 a 9 y ejemplos 1 a 8 Comparativos apenas sufrieron volatilización en el momento de calentarlos. De este modo, está claro que estos anhídridos de ácido policarboxílico son excelentes en términos de propiedades no volátiles, en comparación con anhídridos de ácido conocidos, tales como HH, que se usaron en los ejemplos 9 a 11 Comparativos (la volatilidad fue 90% o más en el momento de calentarlos).

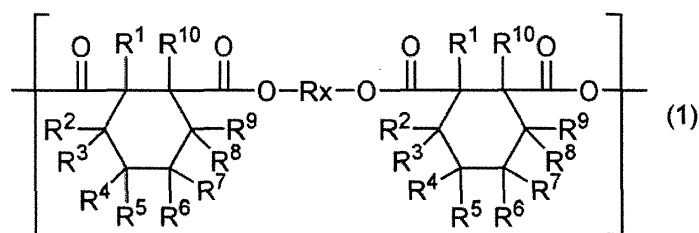
10 Las disoluciones de composición de resina epoxídica obtenidas en los ejemplos 10 a 19, cuando se endurecen, no sufrieron deterioro en sus propiedades, y lograron propiedades estables, lo que hace posible obtener un artículo moldeado de resina que tiene excelente resistencia al calor (T_g), transparencia, resistencia al amarilleamiento térmico, dureza de la superficie, resistencia a disolventes, flexibilidad, y adhesividad, todos a la vez.

15 Las disoluciones de composición de resina epoxídica obtenidas en los ejemplos 12 a 20 Comparativos, cuando se endurecen, sufrieron una baja temperatura de transición vítrea y una resistencia al amarilleamiento térmico insatisfactoria. Cuando se usó como composición que puede endurecerse un anhídrido de ácido conocido (MH-T) usado en el ejemplo 20 Comparativo, el anhídrido de ácido sufrió volatilización a medida que la resina es endurecida por calor; una pérdida parcial de solamente el anhídrido de ácido en la composición que puede endurecerse provocó un desequilibrio de la composición de la resina, dando como resultado la imposibilidad de obtener un producto endurecido deseado. Por lo tanto, las disoluciones de composición de resina epoxídica obtenidas en los ejemplos 12 a 20 Comparativos son consideradas inadecuadas para uso en materiales de revestimiento transparentes para pantallas.

25 Por el contrario, el anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención logra los efectos excelentes descritos anteriormente, y es adecuado para uso en materiales de revestimiento transparentes para pantallas.

Aplicabilidad industrial

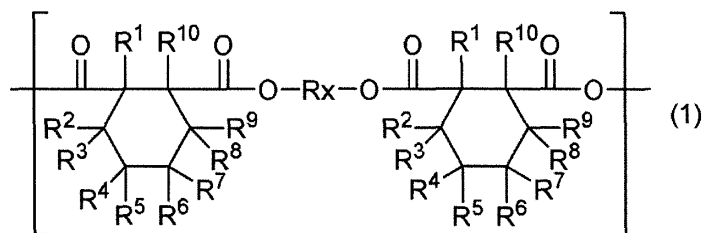
30 La presente invención se refiere a un anhídrido de ácido policarboxílico que presenta una unidad estructural representada por la siguiente fórmula (1).



35 El anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención no es volátil. De este modo, cuando se usa el anhídrido de ácido policarboxílico, por ejemplo, como agente de endurecimiento de resina epoxídica, se estabiliza el balance de la composición de la composición de resina, haciendo posible proporcionar un artículo moldeado de resina que tiene excelente resistencia al calor, transparencia, resistencia al amarilleamiento térmico, dureza de la superficie, resistencia a disolventes, flexibilidad, y adhesividad. En consecuencia, el anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención, que tiene excelentes propiedades como anteriormente, se puede usar en una amplia variedad de campos industriales. En particular, el anhídrido de ácido policarboxílico de la presente invención se usa adecuadamente para un material de revestimiento para pantallas.

REIVINDICACIONES

1. Anhídrido de ácido policarboxílico que presenta una unidad estructural representada por la fórmula (1):

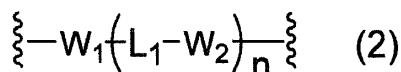


en el que Rx representa un grupo cicloalquileno o un grupo en el que dos o más grupos cicloalquileno están enlazados mediante un enlace sencillo o un grupo divalente, estando el grupo cicloalquileno opcionalmente sustituido;

R¹ a R¹⁰ son idénticos o diferentes y cada uno representa hidrógeno o alquilo opcionalmente sustituido; y

dos grupos de entre R¹ a R¹⁰ pueden formar juntos un grupo divalente.

2. Anhídrido de ácido policarboxílico según la reivindicación 1, en el que Rx es un grupo divalente representado por la fórmula (2):



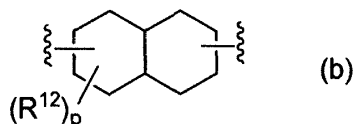
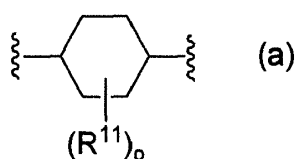
en el que W₁ y W₂ son idénticos o diferentes y cada uno representa cicloalquileno opcionalmente sustituido;

L₁ es un enlace sencillo, alquileno opcionalmente sustituido, cicloalquileno opcionalmente sustituido, cicloalquilideno opcionalmente sustituido, -O-, -S-, -CO-, -SO-, o -SO₂-;

n es un número entero de 0 o 1; y

las líneas onduladas representan unos sitios de unión.

3. Anhídrido de ácido policarboxílico según la reivindicación 2, en el que W₁ y W₂ son idénticos o diferentes, y se seleccionan de entre grupos divalentes representados por la fórmula (a) o (b):



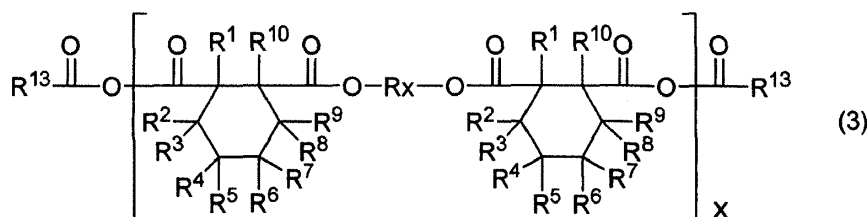
en el que R¹¹ y R¹² son idénticos o diferentes y cada uno representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo opcionalmente sustituido;

o es un número entero de 0 a 8; cuando o representa 2 a 8, dos a ocho grupos R¹¹ pueden ser idénticos o diferentes, y cuando o representa 2 a 8, dos grupos R¹¹ pueden formar juntos un enlace divalente;

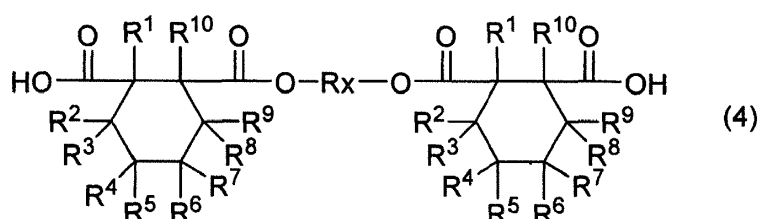
p es un número entero de 0 a 12; cuando p representa 2 a 12, dos a doce grupos R¹² pueden ser idénticos o diferentes, y cuando p representa 2 a 12, dos grupos R¹² pueden formar juntos un grupo divalente; y

las líneas onduladas representan unos sitios de unión.

4. Anhídrido de ácido policarboxílico según la reivindicación 1, en el que el anhídrido de ácido policarboxílico que presenta la unidad estructural representada por la fórmula (1) es un compuesto representado por la fórmula (3):

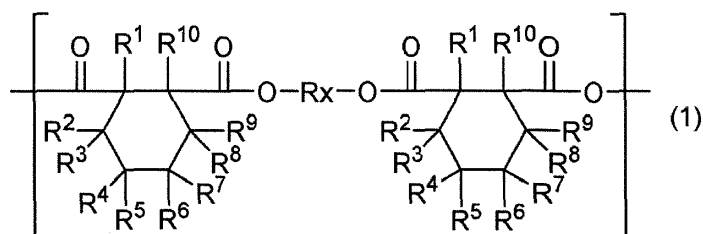


5 cicloalquilo opcionalmente sustituido; y x representa 2 o más.



en el que R_x y R^1 a R^{10} son como se definen anteriormente.

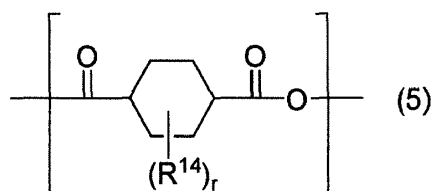
15 6. Anhídrido de ácido policarboxílico obtenido mediante el procedimiento de producción según la reivindicación 5.



25 opcionalmente substituído;

R¹ a R¹⁰ son idénticos o diferentes y cada uno representa hidrógeno o alquilo opcionalmente sustituido; y

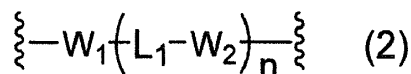
una unidad estructural representada por la fórmula (5):



35 en el que cada R¹⁴ es idéntico o diferente y representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo
opcionalmente sustituido;

r es un número entero de 0 a 8; cuando r representa 2 a 8, dos a ocho grupos R^{14} pueden ser idénticos o diferentes, y cuando r representa 2 a 8, dos grupos R^{14} pueden formar juntos un grupo divalente.

8. Anhídrido de ácido policarboxílico según la reivindicación 7, en el que Rx es un grupo divalente representado por la fórmula (2):



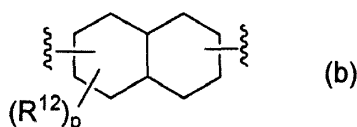
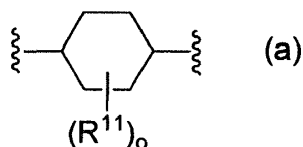
en el que W_1 y W_2 son idénticos o diferentes y cada uno representa cicloalquileo opcionalmente sustituido;

L_1 es un enlace sencillo, alquileo opcionalmente sustituido, cicloalquileo opcionalmente sustituido, cicloalquilideno opcionalmente sustituido, -O-, -S-, -CO-, -SO-, o -SO₂-;

n es un número entero de 0 o 1; y

las líneas onduladas representan unos sitios de unión.

9. Anhídrido de ácido policarboxílico según la reivindicación 8, en el que W_1 y W_2 son idénticos o diferentes, y se seleccionan de entre los grupos divalentes representados por la fórmula (a) o (b):



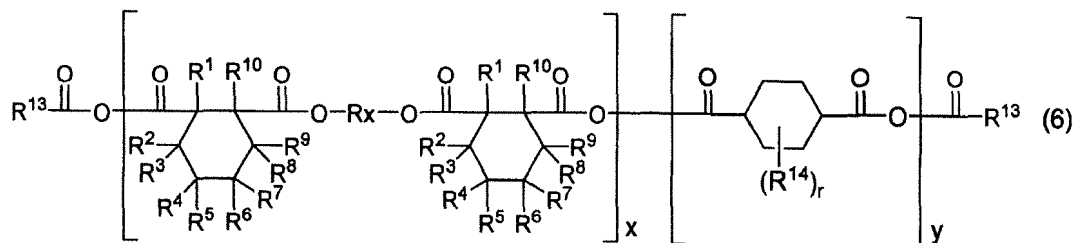
en el que R^{11} y R^{12} son idénticos o diferentes, y cada uno representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo opcionalmente sustituido;

o es un número entero de 0 a 8; cuando o representa 2 a 8, dos a ocho grupos R^{11} pueden ser idénticos o diferentes, y cuando o representa 2 a 8, dos grupos R^{11} pueden formar juntos un enlace divalente;

p es un número entero de 0 a 12; cuando p representa 2 a 12, dos a doce grupos R^{12} pueden ser idénticos o diferentes, y cuando p representa 2 a 12, dos grupos R^{12} pueden formar juntos un grupo divalente; y

las líneas onduladas representan unos sitios de unión.

10. Anhídrido de ácido policarboxílico según la reivindicación 7, en el que el anhídrido de ácido policarboxílico que presenta la unidad estructural representada por la fórmula (1) y la unidad estructural representada por la fórmula (5) es un compuesto representado por la fórmula (6):



en el que Rx, R^1 a R^{10} , R^{14} , y r son como se definen anteriormente,

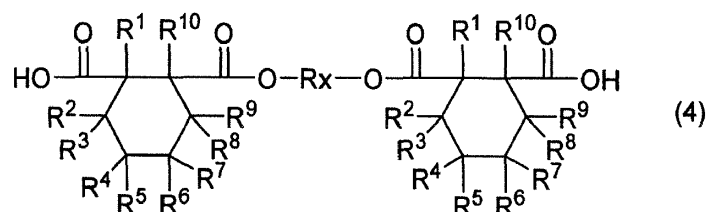
R^{13} representa alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo opcionalmente sustituido,

x representa 1 o más, y representa 1 o más, x + y es 2 o más, y

la secuencia de las unidades x e y no está limitada al orden anterior.

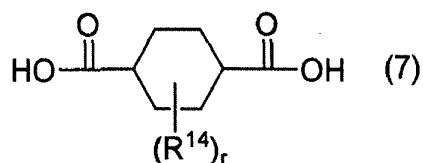
11. Procedimiento según la reivindicación 5 para producir el anhídrido de ácido policarboxílico según la reivindicación 7, comprendiendo el procedimiento la etapa de llevar a cabo una reacción de condensación en un

Líquido de reacción que contiene un compuesto representado por la fórmula (4):



5 en el que Rx y R¹ a R¹⁰ son como se definen anteriormente,

y un compuesto de ácido ciclohexanodicarboxílico representado por la fórmula (7):



10 en el que R¹⁴ y r son como se definen anteriormente.

12. Anhídrido de ácido policarboxílico que puede obtenerse mediante el procedimiento de producción según la reivindicación 11.

15 13. Agente de endurecimiento de resina epoxídica que contiene el anhídrido de ácido policarboxílico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, 6 a 10, y 12.

20 14. Composición que contiene el agente de endurecimiento de resina epoxídica (a) según la reivindicación 13, una resina epoxídica (b), y un acelerador de endurecimiento (c).

15. Artículo moldeado que puede obtenerse endureciendo la composición según la reivindicación 14.

Fig. 1

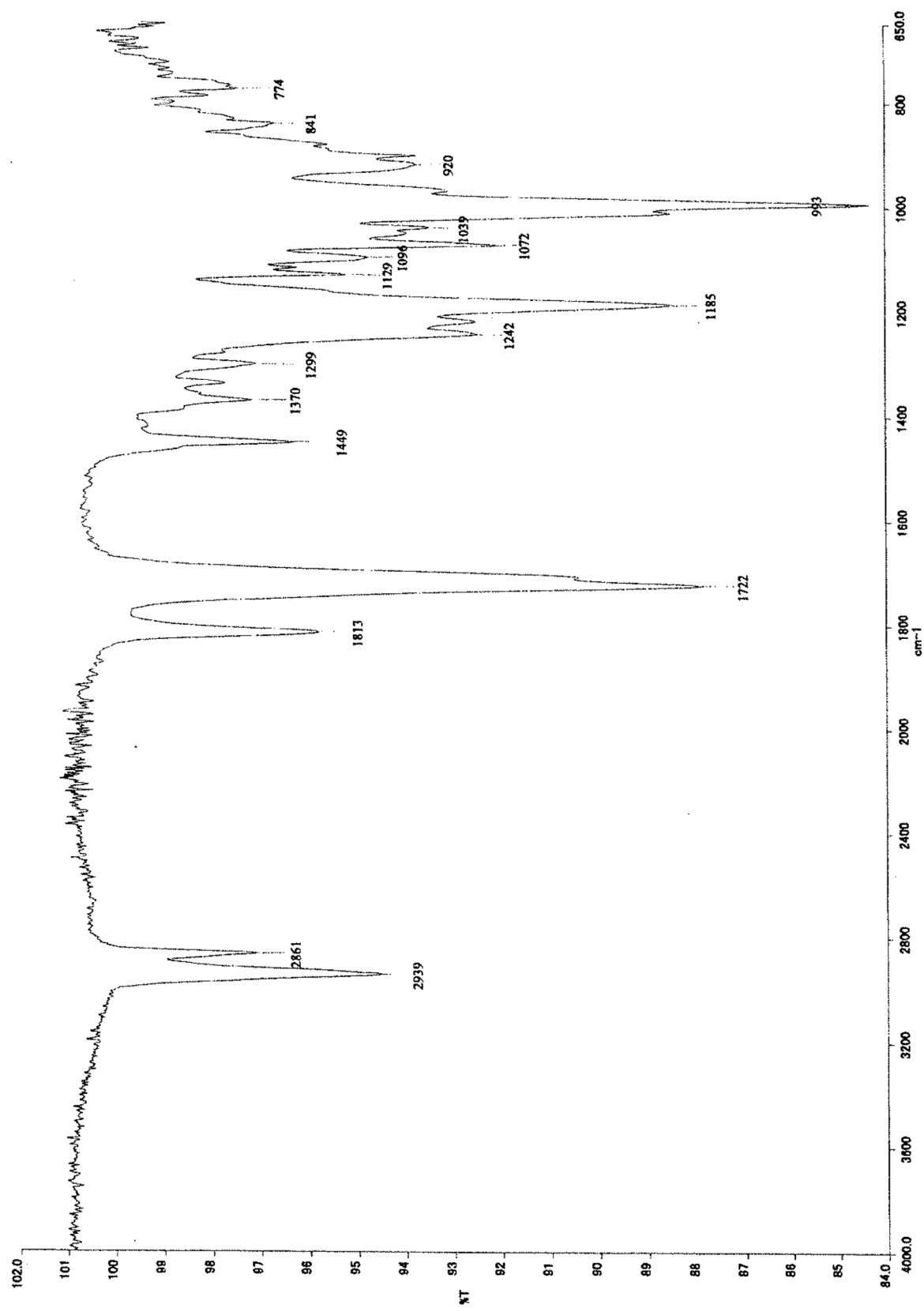


Fig. 2

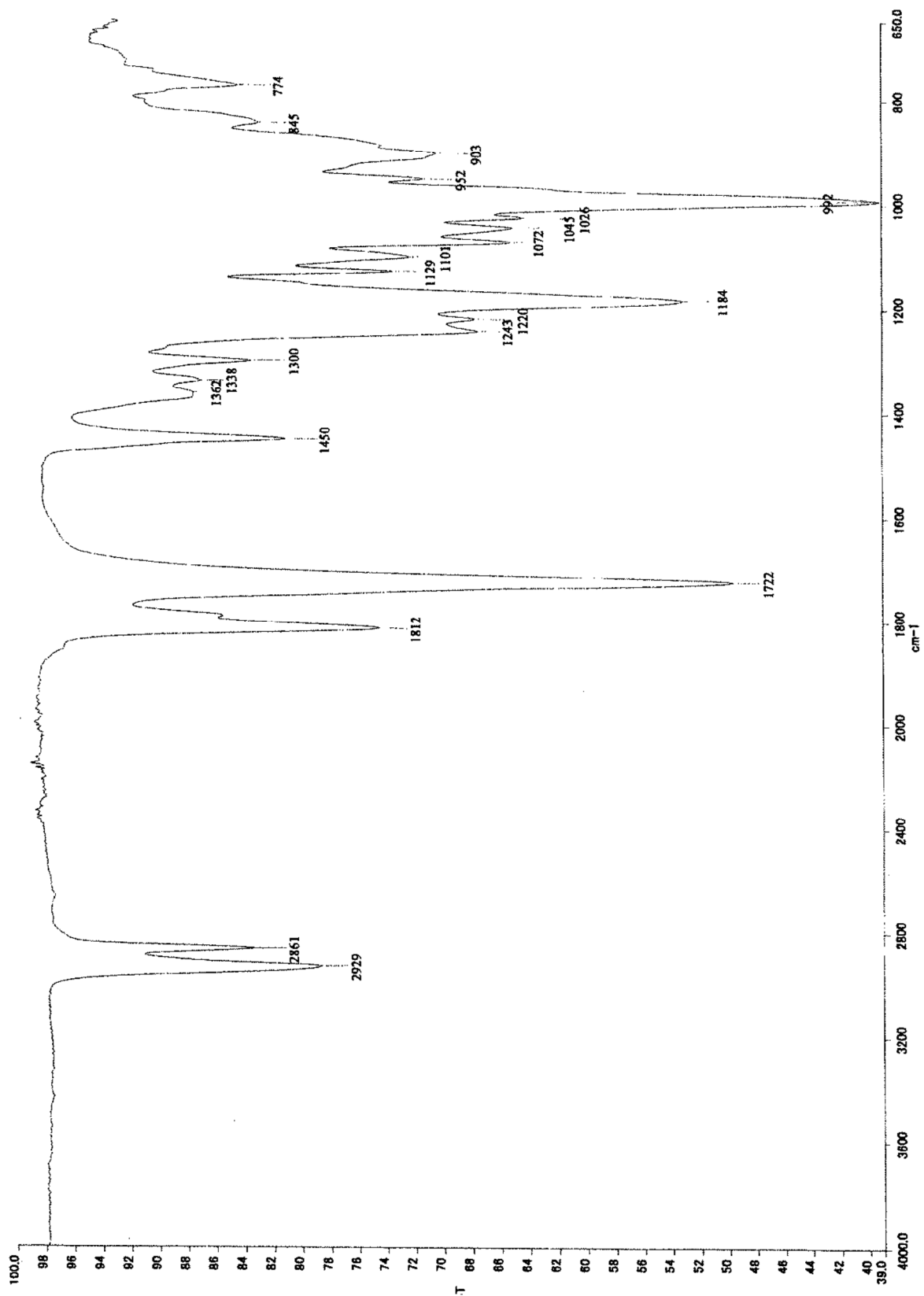


Fig. 3

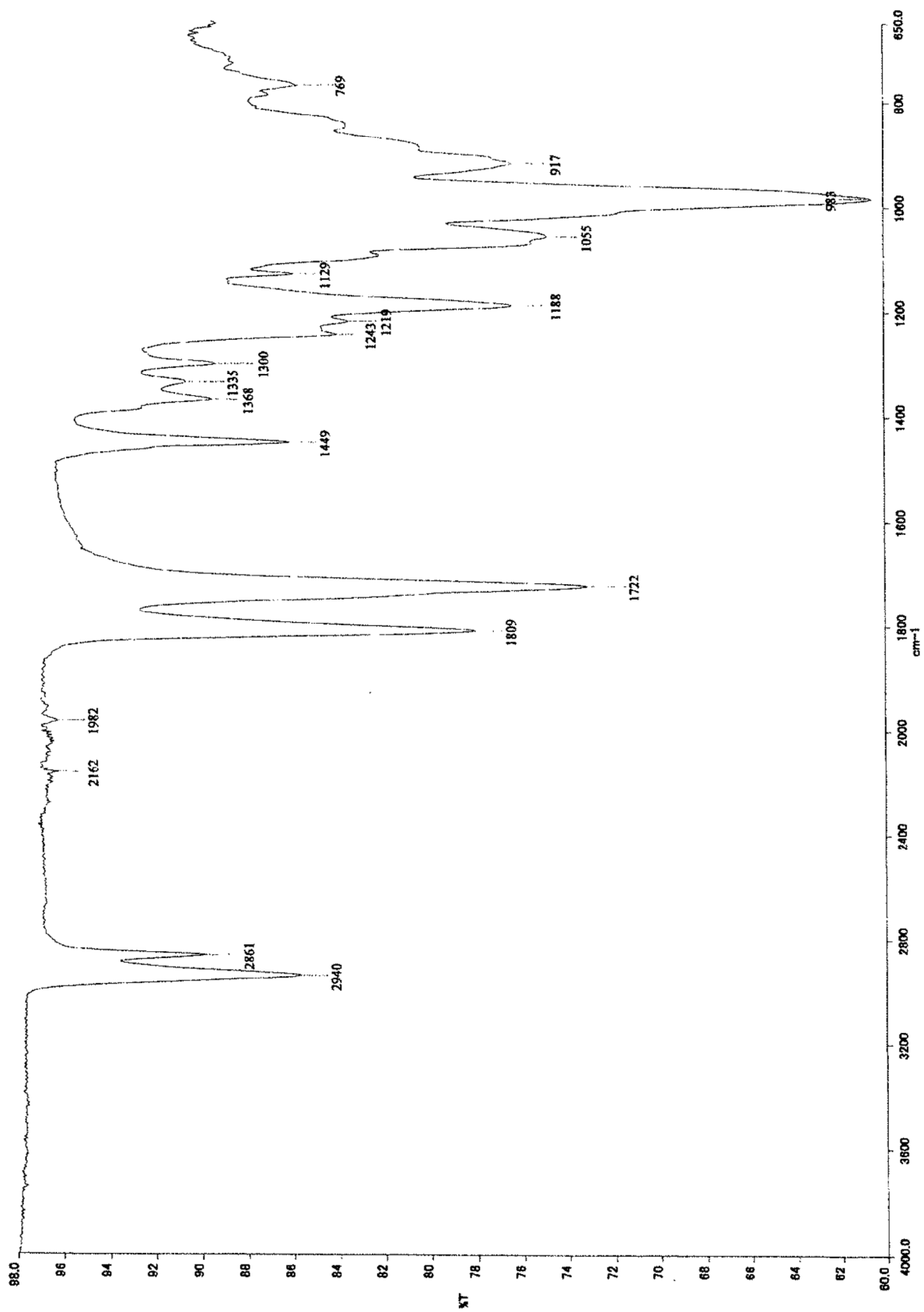


Fig. 4

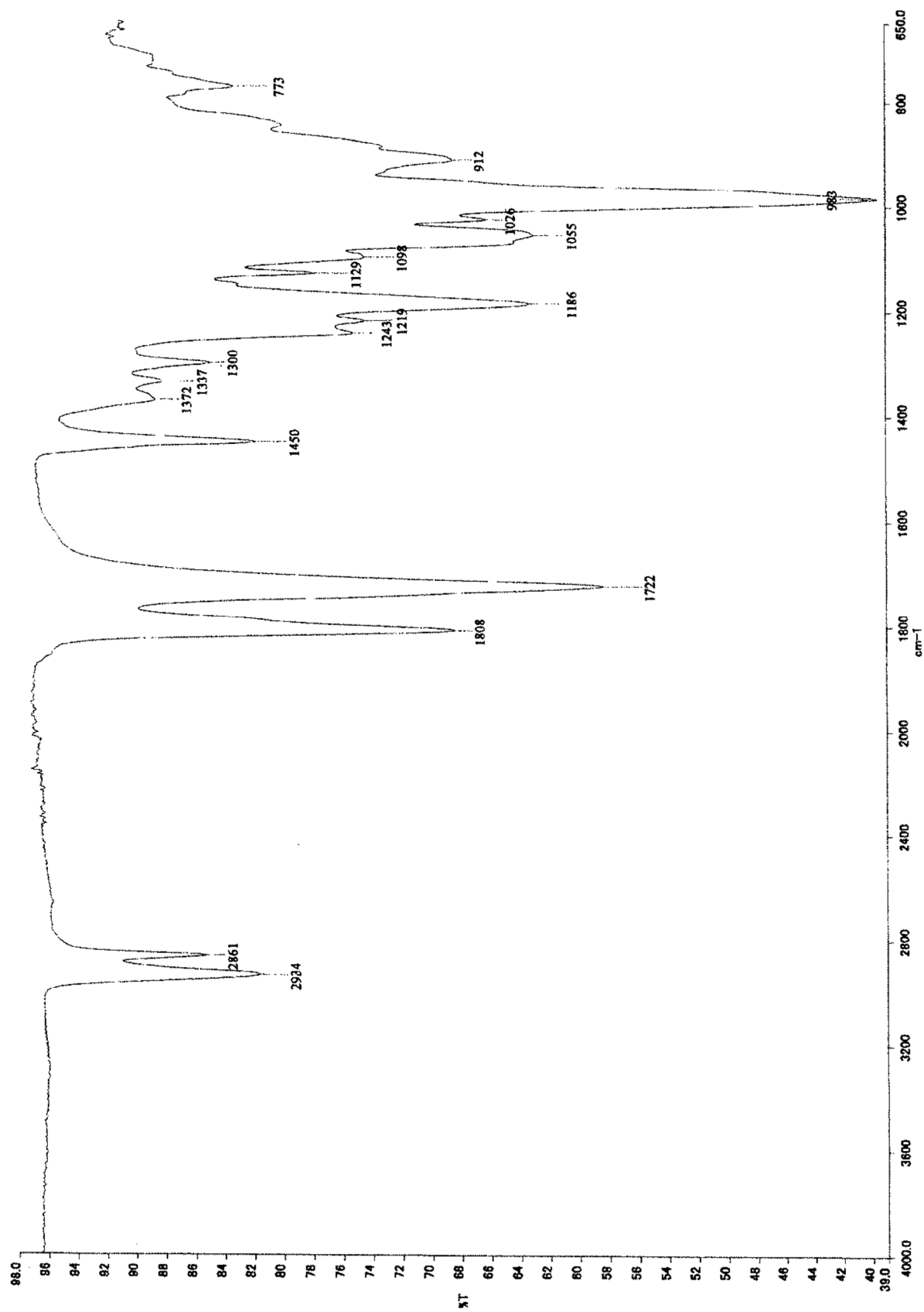


Fig. 5

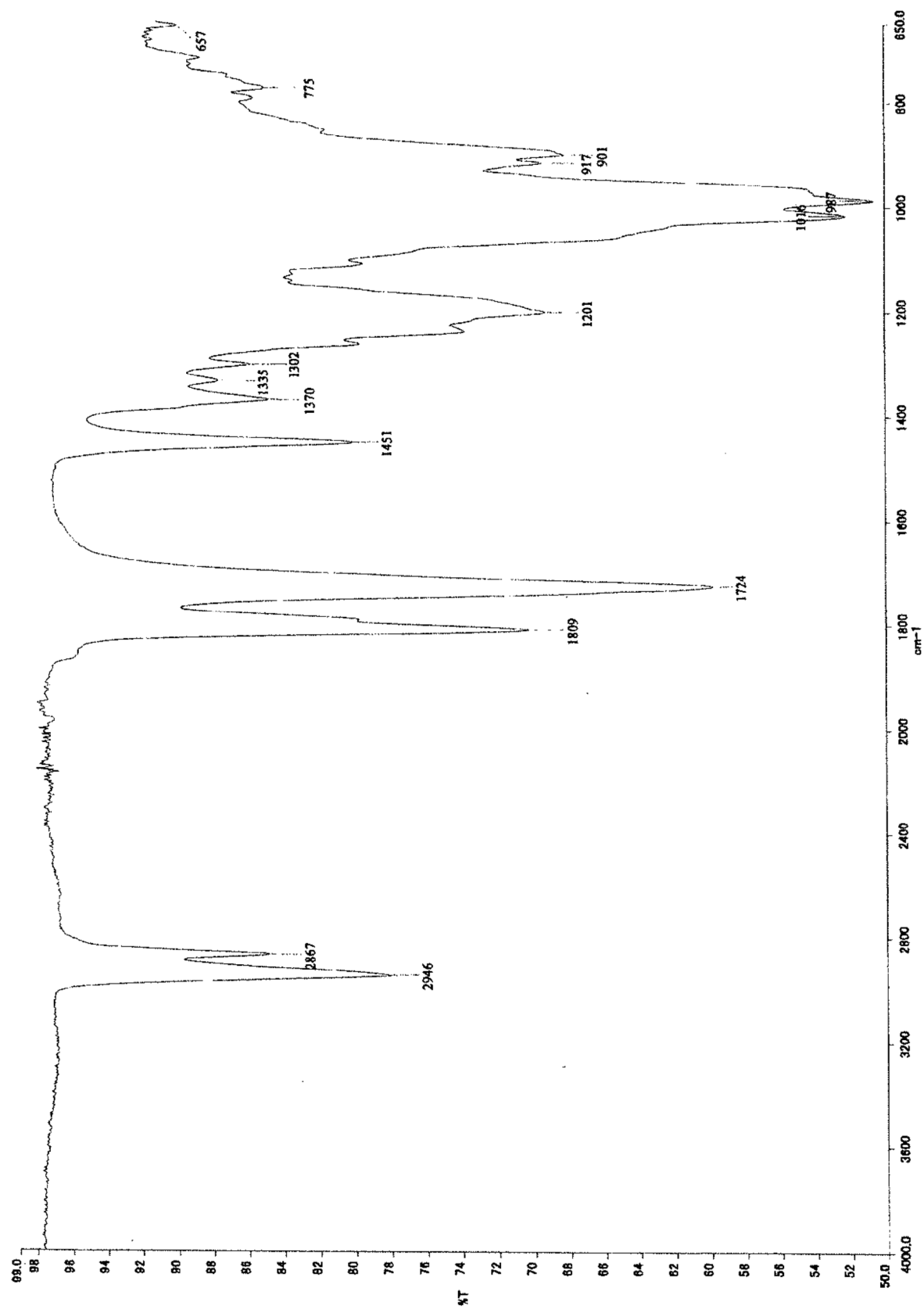


Fig. 6

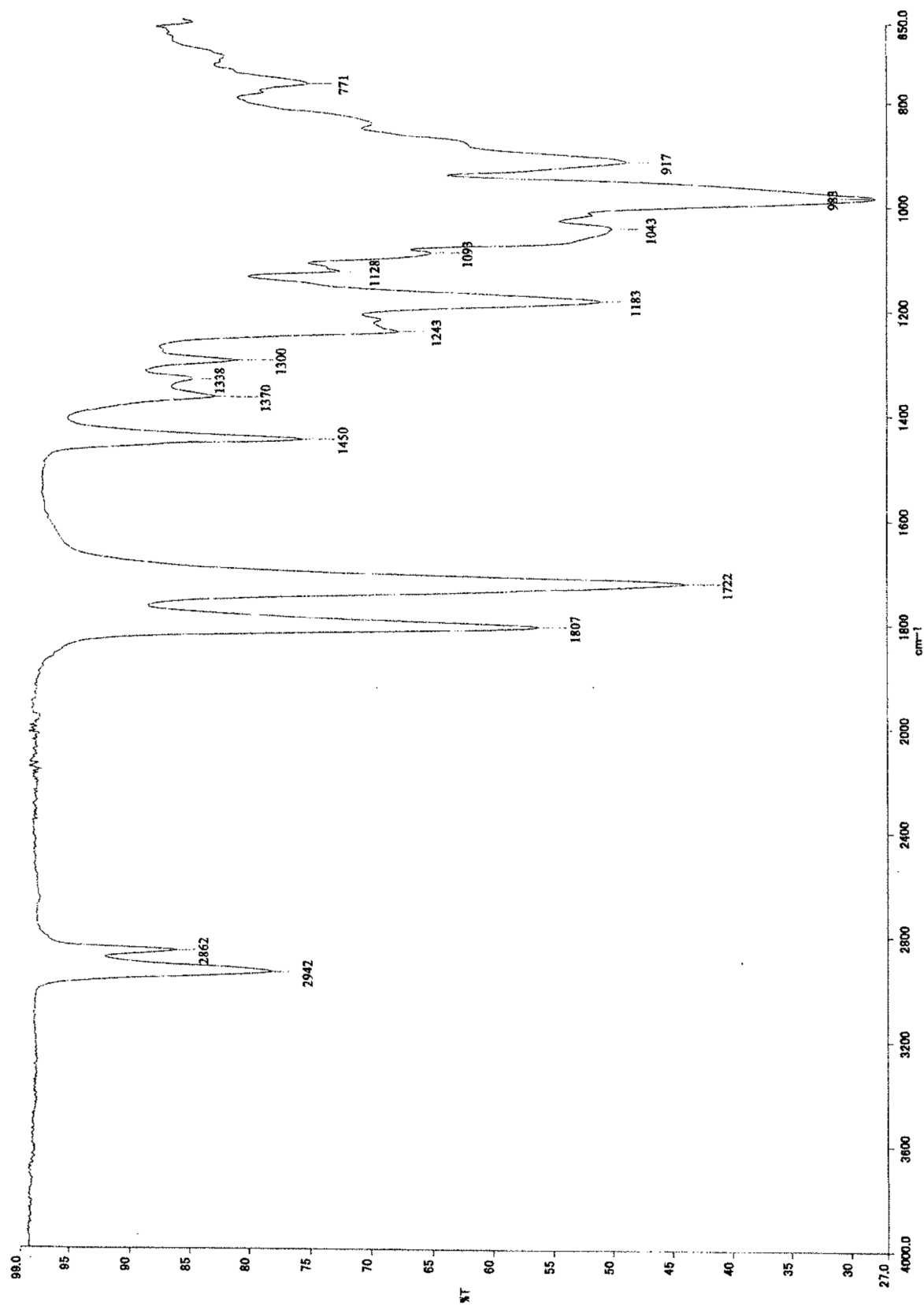


Fig. 7

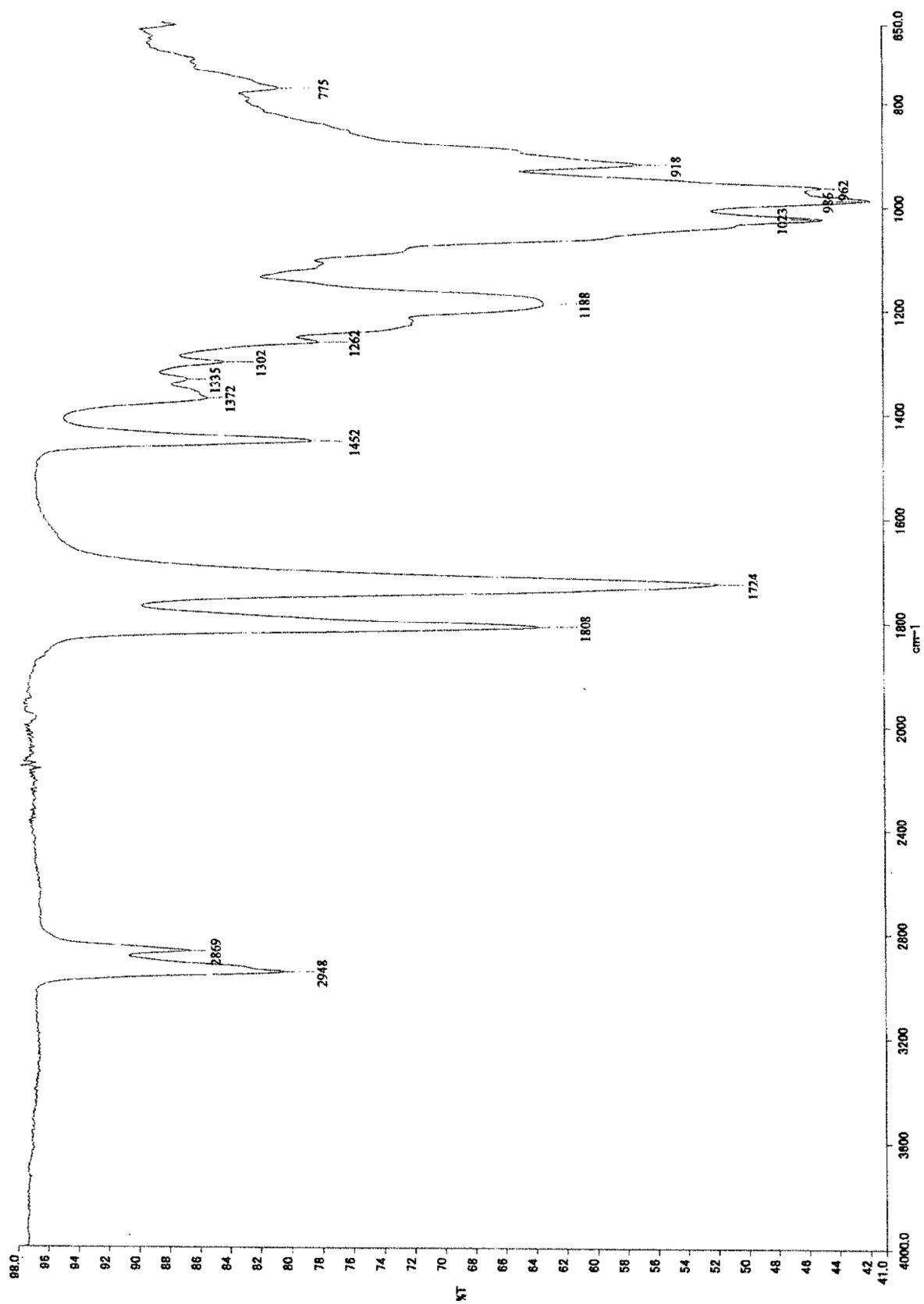


Fig. 8

