

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 633**

51 Int. Cl.:

**C07D 213/74** (2006.01)

**C07D 215/38** (2006.01)

**C08G 59/68** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2009 E 09755900 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2367794**

54 Título: **Composición curable que comprende una base termolatente**

30 Prioridad:

**24.11.2008 EP 08169738**

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

**11.04.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**NESVADBA, PETER;  
BUGNON FOLGER, LUCIENNE y  
KNISCHKA, RALF**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 400 633 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición curable que comprende una base termolatente

La presente invención se relaciona con composiciones curables que comprenden una base de amidina termolatente y un material orgánico que se puede polimerizar y entrecruzar con un catalizador básico o nucleófilo. En particular, la invención se relaciona con composiciones de recubrimiento curables, especialmente composiciones de recubrimiento en polvo, y composiciones adhesivas curables, así como también con el uso de una base de amidina termolatente como un catalizador de curado para polimerización catalizada por base inducida térmicamente o reacciones de entrecruzamiento.

Los compuestos cuyas bases se liberan al calentar se denominan como bases termolatentes. Las bases termolatentes se emplean en varios sistemas diseñados de tal manera que las bases liberadas por calentamiento pueden funcionar allí. Ejemplos de dichos sistemas incluyen materiales fotográficos desarrollables con calor, materiales de registro sensibles al calor, adhesivos polimerizables aniónicos, formación de películas mediante recubrimiento, materiales de sellamiento, materiales para calafatear, y similares.

Las bases termolatentes típicas para uso en varios tipos de materiales que forman imagen para los cuales se utiliza calor son sales de ácidos carboxílicos y bases orgánicas, como se describe, por ejemplo, en el documento GB 998,949 (sales de ácido tricloroacético), documento USB- 6,699,651 (sales de ácido  $\alpha$ -sulfonilacético). El documento DE-A-35 30 252 describe sales que comprenden como una base termolatente una guanidina protonada, una amidina o un derivado cíclico de las mismas. El uso de estas sales se deriva del hecho de que la descarboxilación de los ácidos carboxílicos al calentar resulta en la liberación de las bases orgánicas. Otras bases termolatentes incluyen derivados de 2-carboxicarboxamida descritos en el documento US-A-4,088,496, carbamatos de ácido hidroxámico descritos en el documento EP -A-0 120 661 y carbamatos de aldoxima descritos en el documento EP -A-0 118 078.

El documento WO 98/04531 describe mezclas curables con base en resinas epoxi que comprenden un N-alcoxicarbonilimidazol como un catalizador de curado que libera un derivado de imidazol mediante descarboxilación. El documento US-A-4,189,543 también describe el uso de dichos compuestos en la elaboración de espumas de poliuretano.

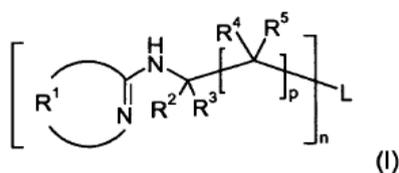
Se pueden preformular composiciones curables que comprenden una base termolatente como un catalizador de curado. Con el fin de inhibir el curado prematuro no deseado durante el almacenamiento de composiciones preformuladas que comprenden un catalizador de curado subsiste una necesidad continua de bases termolatentes que exhiban buena estabilidad durante almacenamiento en composiciones curables pero adicionalmente rápida conversión en las bases activas cuando se calienta a la temperatura de uso.

Se ha encontrado ahora que ciertas amidinas sustituidas de baja basicidad liberan una amidina cíclica y significativamente más básica o nucleófila cuando se expone a una temperatura elevada. Estas amidinas cíclicas son suficientemente básicas o nucleófilas para iniciar un gran número de polimerización catalizada con base y reacciones de entrecruzamiento.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención se dirige a una composición curable que comprende

(A) un material orgánico que se puede polimerizar y entrecruzar con un catalizador básico o nucleófilo y

(B) un compuesto de la fórmula



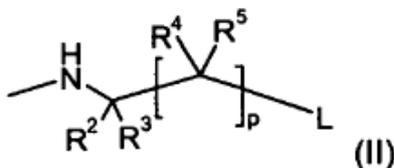
en donde

$R^1$  forma junto con el átomo de carbono y nitrógeno, que se une a, un sistema de anillo mono o policíclico  $C_2-C_{20}$ , que puede contener adicionalmente uno o más heteroátomos de O, S y/o N y/o puede ser no sustituido o sustituido por

alquilo  $C_1-C_{18}$ ; alquilo  $C_1-C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ ; que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquenilo  $C_5-C_{12}$ ; alquenilo  $C_2-C_{18}$ ; alquinilo  $C_2-C_{18}$ ; arilo  $C_6-C_{18}$ ; arilo  $C_6-C_{18}$ , que se sustituye por G; heteroarilo  $C_2-C_{18}$ ; heteroarilo  $C_2-C_{18}$ , que se sustituye por G; alcoxi  $C_1-C_{18}$ ; alcoxi  $C_1-C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; alquiltio  $C_1-C_{18}$ ; alquiltio  $C_1-C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; aralquilo  $C_7-C_{18}$ ; aralquilo  $C_7-C_{18}$ , que se sustituye por G;

halógeno; oxo; OH; SH; CN; NH<sub>2</sub>; NO<sub>2</sub>; COOH; NHR<sup>6</sup>; NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>; CONH<sub>2</sub>; CONR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>; COR<sup>11</sup>; C(O)OR<sup>12</sup>; SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>; SO<sub>3</sub>R<sup>14</sup>; SO<sub>2</sub>NHR<sup>15</sup>; SO<sub>2</sub>NR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>; o

dicho sistema de anillo se sustituye por uno o más grupos de la fórmula



5 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente uno del otro y en cada ocurrencia H; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>; cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por E; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; NHR<sup>18</sup>, NR<sup>19</sup>R<sup>20</sup>, COOH;

10 o R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, o R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de carbono, al que se unen, un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 12 átomos en el anillo en total;

o dos de R<sup>5</sup>, que se unen a átomos de carbono adyacentes, forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de carbono, al que se unen, un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 12 átomos en el anillo en total;

15 D es -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO<sub>2</sub>-; -O-; -NR<sup>21</sup>-; -SiR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>-; -POR<sup>24</sup>-; -CR<sup>25</sup>=CR<sup>26</sup>-; o -C≡C-; E es OR<sup>27</sup>; SR<sup>28</sup>; SOR<sup>29</sup>; SO<sub>2</sub>R<sup>30</sup>; NR<sup>31</sup>R<sup>32</sup>; COR<sup>33</sup>; COOR<sup>34</sup>; CONR<sup>35</sup>R<sup>36</sup>; PO(R<sup>37</sup>)<sub>2</sub>; Si(R<sup>38</sup>)<sub>3</sub>; CN; o halógeno; y

G es E o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>

20 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup> y R<sup>38</sup> son independientemente uno del otro alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se interrumpe por -O-; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>;

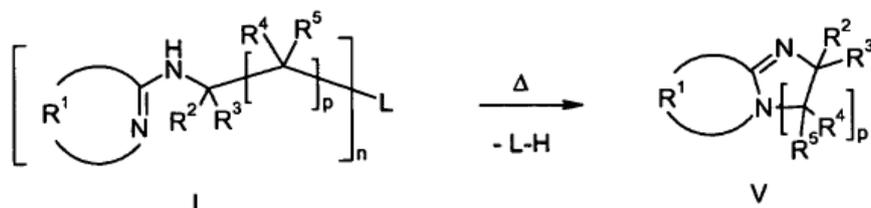
o R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup>, R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup>, R<sup>19</sup> y R<sup>20</sup>, R<sup>31</sup> y R<sup>32</sup>, o R<sup>35</sup> y R<sup>36</sup> forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de nitrógeno, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total;

L es un grupo saliente de n valencias,

n es un entero de 1, 2, 3 o 4; y

25 p es un entero de 1, 2, 3 o 4.

Los compuestos de la fórmula (I) se inactivan esencialmente a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada y no promueven la polimerización hasta que se calienta la composición de acuerdo con la invención. A temperaturas elevadas liberan un compuesto de la fórmula (V) de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



30 Los compuestos de la fórmula (V) contienen la estructura de una amidina cíclica y son por lo tanto suficientemente básicos o nucleófilos para iniciar un gran número de reacciones de polimerización catalizada por base o entrecruzamiento. El rango de temperatura donde se liberan estas bases y donde se activan se pueden variar dentro de un amplio rango mediante la selección del patrón de sustitución.

35 Por lo tanto, los compuestos de la fórmula (I) son capaces de preparar los denominados sistemas de una etapa con oligómeros o monómeros polimerizables con base que tienen una vida de almacenamiento extremadamente larga sin

precauciones especiales. Además, dicho sistema ofrece una ventaja en términos de manejo reducido inmediatamente antes de uso y menores cantidades de residuo debido a mejor vida útil. Los sistemas se pueden formular con poco o nada de solvente, debido a que los compuestos se pueden disolver en los monómeros u oligómeros sin ser afectados. Estos sistemas se pueden emplear para numerosos propósitos, especialmente para recubrimientos, más especialmente para recubrimientos en polvo.

A temperaturas elevadas, las bases termolatentes catalizan la reacción en forma de sus bases liberadas. Normalmente, las temperaturas de reacción requeridas para activar el catalizador pueden ser de aproximadamente 50° C a aproximadamente 250° C. El rango de temperatura preferido es de aproximadamente 80° C a aproximadamente 150° C, más preferible de aproximadamente 110° C a aproximadamente 130° C.

El término "base termolatente", también se designa como "precursor de base térmica", se refiere a un compuesto neutro o débilmente básico o débilmente nucleófilo que libera un compuesto básico o nucleófilo luego de calentamiento.

En una realización preferida la invención se dirige a una composición curable que comprende como un componente (B) un compuesto de la fórmula (I), en donde,

si n es 1, L es halógeno, OH, OR<sup>40</sup>, SR<sup>40</sup>, OCOR<sup>40</sup>, OCOOR<sup>41</sup>, OCONR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, OCSNR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>40</sup>, OSO<sub>3</sub>R<sup>40</sup>, NR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, S+R<sup>42</sup>R<sup>43</sup> X<sup>-</sup>, N+R<sup>42</sup>R<sup>43</sup>R<sup>44</sup> X<sup>-</sup>, P<sup>+</sup>R<sup>42</sup>R<sup>43</sup>R<sup>44</sup> X<sup>-</sup>, NHCOR<sup>40</sup>, N(COR<sup>45</sup>)<sub>2</sub>, NHSO<sub>2</sub>R<sup>40</sup>, NHSO<sub>3</sub>R<sup>40</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>40</sup>, OP(NR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>)<sub>2</sub>, OPO(NR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>)<sub>2</sub>, OP(OR<sup>40</sup>)<sub>2</sub>, OPO(OR<sup>40</sup>)<sub>2</sub>, OPO(R<sup>46</sup>)(OR<sup>47</sup>), OSi(R<sup>40</sup>)<sub>3</sub>; en donde

R<sup>40</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup>, R<sup>44</sup>, R<sup>45</sup>, R<sup>46</sup> y R<sup>47</sup> son independientemente uno del otro H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G;

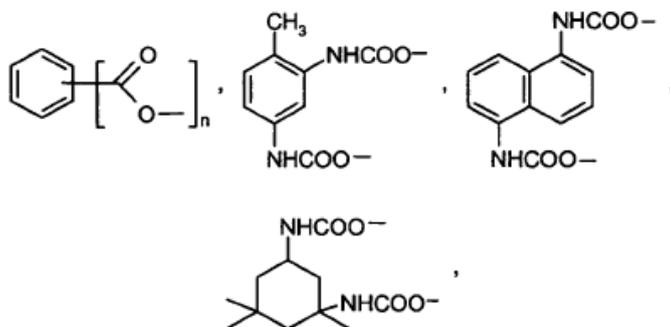
o R<sup>42</sup> y R<sup>43</sup> forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de nitrógeno, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total;

o dos de R<sup>45</sup> forman un grupo de puente completando, junto con el grupo -OC-N-CO-, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total;

R<sup>41</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G;

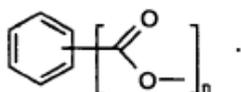
X<sup>-</sup> es haluro, hidróxido, sulfonato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, sulfonato de arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, R<sup>48</sup>COO<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> o ½SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, en donde R<sup>48</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G;

si n es 2, L es -OCO-O-

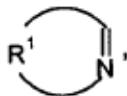


-OSO<sub>2</sub>O-, -OCO-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-COO-, -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-, -OCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>, en donde q es 0 o un entero de 1 a 10; o

si n es 3 o 4, L es



En las definiciones, el sistema de anillo formado por R<sup>1</sup> junto con el átomo de carbono y nitrógeno, que se une a, corresponde a



- 5 es un sistema de anillo mono o policíclico C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, que, además al N puede contener uno o más heteroátomos de O, S y/o N y/o puede ser no sustituido o sustituido, como se especifica en la reivindicación 1. El sistema de anillo puede ser un sistema heterocíclico aromático o no aromático. Preferiblemente, el sistema de anillo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> comprende 1 a 4 anillos hibridados y hasta 5 heteroátomos seleccionados de O, N y/o S. Se prefiere más, el sistema de anillo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> que comprende 1 a 3, por ejemplo 1 o 2, anillos hibridados y 1 a 3, por ejemplo 1 o 2, heteroátomos seleccionados de N y/o S.
- 10 Los grupos alquilo pueden estar dentro de los límites indicados de átomos de carbono lineales o ramificados, cuando sea posible. Ejemplos son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2-dimetilpropilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo y 2-etilhexilo, n-nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo.
- 15 Los grupos cicloalquilo pueden estar dentro de los límites indicados, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo y dimetilciclohexilo, preferiblemente ciclohexilo. El grupo cicloalquilo, en particular un grupo ciclohexilo, se puede condensar una vez o dos veces por fenilo que se puede sustituir una a tres veces con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y halógeno.
- 20 Los grupos cicloalquenilo pueden estar dentro de los límites indicados, por ejemplo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, metilciclopentenilo, dimetilciclopentenilo y metilciclohexenilo. El cicloalquenilo puede comprender más de un enlace doble que se puede conjugar o no conjugar, por ejemplo puede comprender un enlace doble.
- 25 Los grupos alquenilo pueden estar dentro de los límites indicados de átomos de carbono de cadena recta o ramificada, cuando sea posible. Ejemplos son vinilo, alilo, metalilo, isopropenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-penta-2,4-dienilo, 3-metil-but-2-enilo, n-oct-2-enilo, n-dodec-2-enilo, isododecenilo, oleilo, n-dodec-2-enilo o n-octadec-4-enilo. El término alquenilo también comprende residuos con más de un enlace doble que se pueden conjugar o no conjugar, por ejemplo puede comprender un enlace doble.
- 30 Los grupos alquinilo pueden estar dentro de los límites indicados de átomos de carbono de cadena recta o ramificada, cuando sea posible. Ejemplos son etinilo, 1-propin-3-ilo, 1-butin-4-ilo, 1-pentin-5-ilo, 2-metil-3-butin-2-ilo, 1,4-pentadiin-3-ilo, 1,3-pentadiin-5-ilo, 1-hexin-6-ilo, cis-3-metil-2-penten-4-in-1-ilo, trans-3-metil-2-penten-4-in-1-ilo, 1,3-hexadiin-5-ilo, 1-octin-8-ilo, 1-nonin-9-ilo o 1-decin-10-ilo. El término alquinilo también comprende residuos con más de un enlace triple y residuos con un enlace triple y un enlace doble, todos los cuales se pueden conjugar o no conjugar. Por ejemplo, el alquinilo comprende un enlace triple.
- 35 El término "grupo arilo" es normalmente arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, tal como fenilo, indenilo, azuleno, naftilo, bifenilo o terfenilo, as-indaceno, s-indaceno, acenaftileno, fenantrilo, fluorantenilo, trifenileno, crisenilo, naftaceno, picenilo, perilenilo, pentafenilo, hexaceno, pirenilo, o antraceno, preferiblemente fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 9-fenantrilo, 2- o 9-fluorenilo, 3- o 4-bifenilo.
- 40 Los grupos alcoxi pueden estar dentro de los límites indicados de átomos de carbono de grupos alcoxi de cadena recta o ramificada, por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi, isobutoxi, tert-butoxi, amiloxi, isoamiloxi o tert-amiloxi, heptiloxi, octiloxi, isoctiloxi, noniloxi, deciloxi, undeciloxi, dodeciloxi, tetradeciloxi, pentadeciloxi, hexadeciloxi, heptadeciloxi y octadeciloxi.
- El término "grupo alquiltio" significa los mismos grupos como los grupos alcoxi, excepto que el átomo de oxígeno del enlace éter se reemplaza por un átomo de azufre.
- 45 Los grupos aralquilo pueden estar dentro de los límites indicados de átomos de carbono, por ejemplo, bencilo, 2-bencil-2-propilo, β-feniletilo (fenetilo), α,α-dimetilbencilo, ω-fenil-butilo, ω,ω-dimetil-ω-fenil-butilo, ω-fenil-dodecilo, en los cuales el grupo hidrocarburo alifático y aromático puede ser no sustituido o sustituido. Ejemplos preferidos son bencilo, fenetilo y α,α-dimetilbencilo.
- El término "grupo heteroarilo", especialmente heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, es un anillo, en donde el nitrógeno, oxígeno o azufre son los posibles heteroátomos, y normalmente es un radical heterocíclico no saturado con cinco a 18 átomos que tienen por lo menos seis electrones π conjugados tales como tienilo, benzo[b]tienilo, dibenzo[b,d]tienilo, tiantrenilo, furilo,

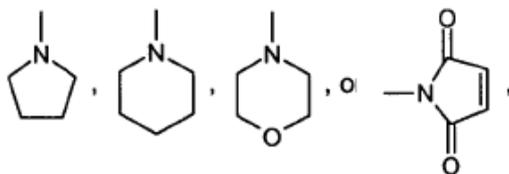
5 furfurilo, 2H-piraniolo, benzofuranilo, isobenzofuranilo, 2H-cromenilo, xantenilo, dibenzofuranilo, fenoxitienilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo, biperidilo, triazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, 1 H-pirrolizinilo, isoindolilo, piridazinilo, indolizino, isoindolilo, indolilo, 3H-indolilo, ftalazinilo, naftiridinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinnolinilo, indazolilo, purinilo, quinolizino, quinolilo, isoquinolilo, ftalazinilo, naftiridinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinnolinilo, pteridinilo, carbazolilo, 4aH-carbazolilo, carbolinilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, fenantridinilo, acridinilo, perimidinilo, fenantrolinilo, fenazinilo, isotiazolilo, fenotiazinilo, isoxazolilo, furazanilo o fenoxazinilo.

Halógeno denota I, Br, Cl, F, especialmente, Br o Cl.

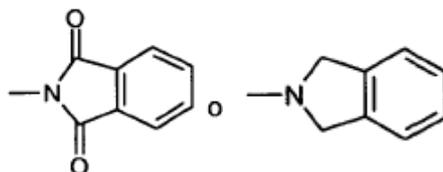
10 Ejemplos de un anillo de 5 a 12 miembros formado por R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> o dos de R<sup>5</sup> son cicloalcanos que pueden tener un heteroátomo adicional seleccionado de NR', O y S, en donde R' es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o fenilo, y/o dicho anillo se puede sustituir por E y/o interrumpir por D. Se prefieren cicloalcanos de 5 a 7 miembros.

Ejemplos de un anillo de 5 a 7 miembros formado por R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup>, R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup>, R<sup>19</sup> y R<sup>20</sup>, R<sup>31</sup> y R<sup>32</sup>, R<sup>35</sup> y R<sup>36</sup>, o R<sup>42</sup> y R<sup>43</sup> son heterocicloalcanos o heterocicloalquenos que tienen 3 a 6 átomos de carbono y opcionalmente un heteroátomo adicional seleccionado de NR', O y S, en donde R' es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o fenilo; dicho anillo de 5 a 7 miembros se puede sustituir por E y/o interrumpir por D.

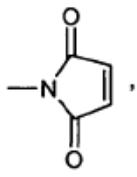
15 Ejemplos son



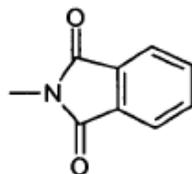
Que pueden ser parte de un sistema bicíclico, por ejemplo



20 Ejemplos de un anillo de 5 a 7 miembros formado por dos de R<sup>45</sup> son heterocicloalcanos o heterocicloalquenos que tienen de 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo



que pueden ser parte de un sistema bicíclico, por ejemplo



25 El término "en cada ocurrencia" para R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> significa que los radicales R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden tener independientemente entre sí otros significados diferentes, si p es 2, 3 o 4.

Como se describió anteriormente, los radicales mencionados anteriormente se pueden sustituir por E y/o, si se desea, interrumpir por D. Las interrupciones por supuesto son posibles solo en el caso de los radicales que contienen por lo menos 2 átomos de carbono conectados entre sí mediante enlaces sencillos; el anillo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> no se interrumpe; el

arilalquilo o alquilarilo interrumpido contiene la unidad D en la unidad estructural alquilo. El alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> sustituido por uno o más E y/o interrumpido por una o más unidades D es, por ejemplo, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>s</sub>-R<sup>x</sup>, en donde s es un número del rango 1-9 y R<sup>x</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o alcanilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> (por ejemplo CO-CH (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), CH<sub>2</sub>-CH(OR<sup>y</sup>)-CH<sub>2</sub>-O-R<sup>y</sup>, donde R<sup>y</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>, y R<sup>y</sup> abarca las mismas definiciones como R<sup>x</sup> o es H; alquilenilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-COO-R<sup>z</sup>, por ejemplo CH<sub>2</sub>COOR<sup>z</sup>, CH(CH<sub>3</sub>)COOR<sup>z</sup>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOR<sup>z</sup>, en donde R<sup>z</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1-9</sub>-R<sup>x</sup>, y R<sup>x</sup> abarca las definiciones indicadas anteriormente; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CO-CH=CH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>.

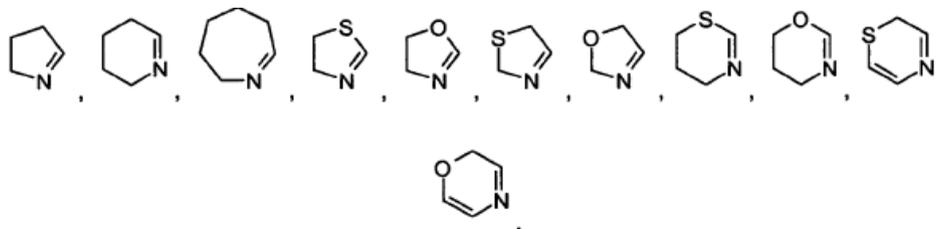
El término "sustituido por G" significa que uno, o más, especialmente uno a tres sustituyentes G pueden estar presentes.

El término "por lo menos" está destinado a definir uno más de, por ejemplo uno o dos o tres, preferiblemente uno o dos.

- 10 En otra realización preferida la composición curable comprende como un componente (B) un compuesto de la fórmula (I), en donde R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente uno del otro H; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>; NHR<sup>6</sup>, NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, en donde R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son independientemente uno del otro alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>; o R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de nitrógeno, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total; o R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, o R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de carbono, al que se unen, un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total; o dos de R<sup>5</sup>, que se unen a átomos de carbono adyacentes, forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de carbono, al que se unen, un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total;
- 15
- 20 Preferiblemente, la composición comprende como un componente (B) un compuesto de la fórmula (I), en donde R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente uno del otro H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y p es un entero de 1 o 2.

En otra realización preferida la invención se relaciona con composiciones que comprenden como un componente (B) un compuesto de la fórmula (I), en donde R<sup>1</sup> es un sistema de anillo mono o policíclico C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> seleccionado del grupo que consiste de imidazol, bencimidazol, tiazol, benzotiazol, pirazol, oxazol, benzoxazol, isoxazol, isotiazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-tiadiazol, piridina, quinolina, isoquinolina, fenantridina, piridazina, pirimidina, pirazina, cinnolina, ftalazina, quinazolina, quinoxalina, quinazolinona, 1,3,5-triazina, 1,2,4,5-tetrazina, purina, xantina, hipoxantina, guanina, adenina, pteridina, pterina, 1,10- fenantrolina, 2,2'-bipiridina, 4,4'-bipiridina,

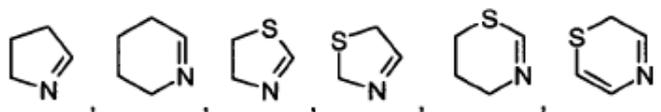
25



- 30 dicho sistema de anillo es no sustituido o sustituido por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>, que se sustituye por G; halógeno, OH, oxo, CN, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>6</sup>, NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, CONH<sub>2</sub>, CONR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, COR<sup>11</sup>, C(O)OR<sup>12</sup>, en donde R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son independientemente uno del otro alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, que se interrumpe por -O-; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>, que se sustituye por G; o R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de nitrógeno, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total; o dicho sistema de anillo se hibrida adicionalmente por uno o más anillos de benceno.
- 35

Más preferidas son las composiciones que comprenden como un componente (B) un compuesto de la fórmula (I), en donde R<sup>1</sup> es un sistema de anillo mono o policíclico C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> seleccionado del grupo que consiste de imidazol, bencimidazol, tiazol, benzotiazol, oxazol, benzoxazol, isotiazol, piridina, quinolina, isoquinolina, fenantridina, piridazina, pirimidina, pirazina, cinnolina, ftalazina, quinazolina, quinoxalina, purina, 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina y 4,4'-bipiridina;

40



dicho sistema de anillo es no sustituido o sustituido por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; fenilo; fenilo, que se sustituye por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; bencilo; fenetilo; halógeno, OH, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>6</sup>, NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, CONH<sub>2</sub>, CONR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, COR<sup>11</sup>, C(O)OR<sup>12</sup>,

en donde R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son independientemente uno del otro alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; fenilo; bencilo; fenetilo;

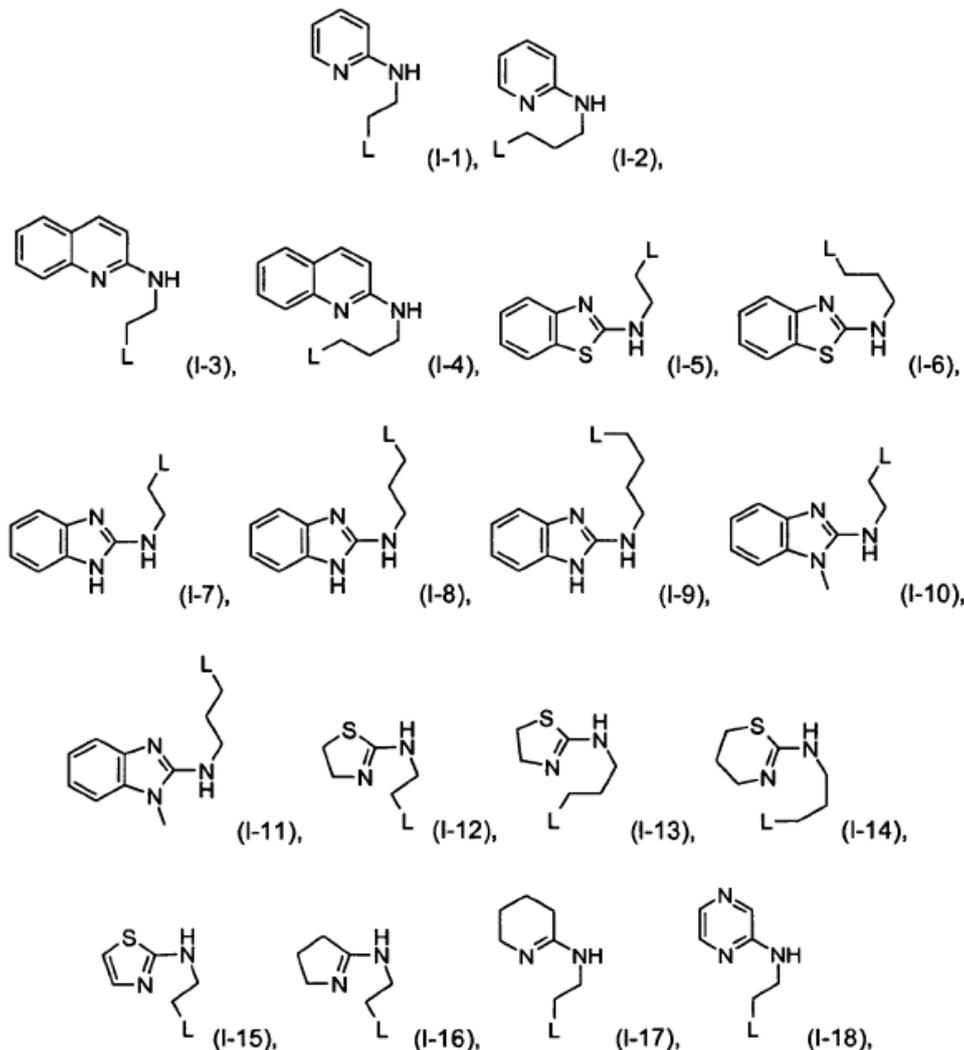
5 o R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de nitrógeno, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 6 átomos en el anillo en total;

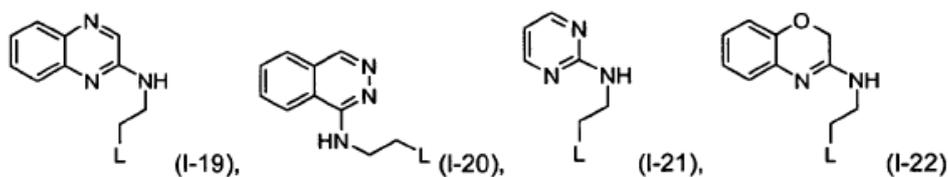
o dicho sistema de anillo se hibrida adicionalmente por uno o más anillos benceno.

10 En otra realización preferida la invención se relaciona con composiciones que comprenden como un componente (B) un compuesto de la fórmula (I), en donde n es 1 y L es halógeno, OH, OR<sup>40</sup>, SR<sup>40</sup>, OCOR<sup>40</sup>, OCOOR<sup>41</sup>, OCONR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, OCSNR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, NR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, en donde R<sup>40</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup> son independientemente uno del otro H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; fenilo; o bencilo.

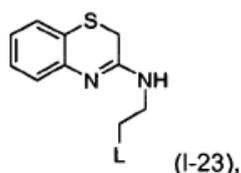
Se prefieren particularmente las composiciones que comprenden como un componente (B) un compuesto de la fórmula (I), en donde n es 1 y L es halógeno, OH, OMe, SMe, NH<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub>, OCOMe, OCOPh, OCOTBu, OCSNMe<sub>2</sub>, OCONMe<sub>2</sub>, OCONHMe, OCONHEt, OCONHPh, OCOOMe, OCOOTBu, OCOOPh, OCOOCH<sub>2</sub>Ph.

Ejemplos de bases termolábiles adecuadas particulares incluyen



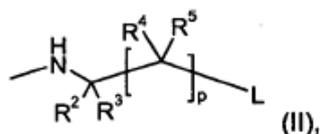


y

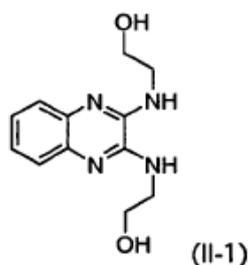


5 y en donde L es como se definió anteriormente, preferiblemente halógeno, OH, OMe, SMe, NH<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub>, OCOMe, OCOPh, OCOTBu, OCSNMe<sub>2</sub>, OCONMe<sub>2</sub>, OCONHMe, OCONHET, OCONHPh, OCOOMe, OCOOTBu, OCOOPh, OCOOCH<sub>2</sub>Ph.

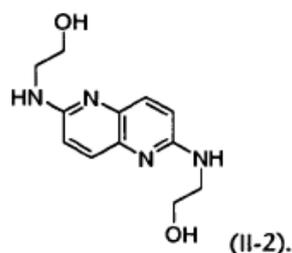
Ejemplos de bases termolábiles, en donde el sistema de anillo mono o policíclico C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> se sustituye por uno o más grupos de la fórmula



10 en donde R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, L y p se definen, como anteriormente, incluyen



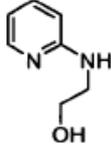
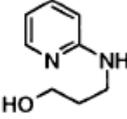
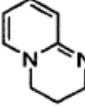
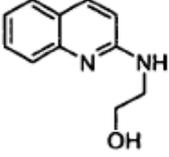
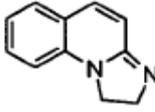
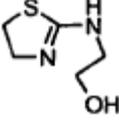
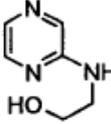
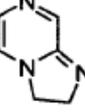
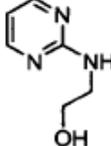
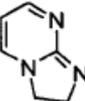
y



15 La transformación de una base termolábil débil, un compuesto de la fórmula (I), en la base liberada o activada, un compuesto de la fórmula (V), de acuerdo con el esquema de reacción mencionado anteriormente se lleva a cabo mediante un incremento de la basicidad. De manera general, los compuestos de la fórmula (V) tienen un valor pK<sub>a</sub> de 6 a 15, preferiblemente de 8 a 15, y el cambio de pK<sub>a</sub> durante la transformación es aproximadamente 2 a 8.

Por ejemplo, se puede demostrar el incremento de la basicidad con los datos pK<sub>a</sub> calculados utilizando el software Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) V8.14 de Solaris, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Base termolabile	Base liberada
 <p>pKa = 5.93 ± 0.19</p>	 <p>pKa = 12.5 ± 0.50</p>
 <p>pKa = 6.20 ± 0.19</p>	 <p>pKa = 10.44 ± 0.20</p>
 <p>pKa = 4.85 ± 0.61</p>	 <p>pKa = 10.91 ± 0.20</p>
 <p>pKa = 5.73 ± 0.50</p>	 <p>pKa = 10.78 ± 0.20</p>
 <p>pKa = 2.26 ± 0.23</p>	 <p>pKa = 9.30 ± 0.50</p>
 <p>pKa = 3.84 ± 0.12</p>	 <p>pKa = 10.10 ± 0.50</p>

5 El componente (A), es decir el material orgánico que se puede polimerizar y entrecruzar catalizador básico o nucleófilo, puede estar de manera general en la forma de monómeros, oligómeros o polímeros mono- o polifuncionales. Particularmente los sistemas de oligoméricos/poliméricos preferidos son sistemas de aglutinante y recubrimiento que son habituales en la industria de los recubrimientos.

De acuerdo con lo anterior, en otra realización preferida la presente invención se dirige a una composición curable, en donde el componente (A) es uno de los siguientes sistemas:

## ES 2 400 633 T3

- a) copolímeros de acrilato que tienen grupos secundarios de alcoxisilano o alcoxisiloxano, por ejemplo los polímeros descritos en el documento US-A-4,772,672 o US-A-4,444,974;
- b) sistemas de dos componentes que comprenden poliacrilatos que contienen grupo hidroxilo, poliésteres y/o poliéteres y poliisocianatos alifáticos o aromáticos
- 5 c) sistemas de dos componentes que comprenden poliacrilatos funcionales y/o poliésteres y un poliepóxido, donde el poliacrilato y/o el poliéster contienen grupos carboxilo o anhídrido;
- d) sistemas de dos componentes que comprenden poliacrilatos que contienen el grupo hidroxilo modificados con flúor o modificados con silicona y/o poliéteres y poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
- e) sistemas de dos componentes que comprenden (poli)cetiminas y poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
- 10 f) sistemas de dos componentes que comprenden (poli)cetiminas y resinas de acrilato insaturadas o resinas de acetoacetato o  $\alpha$ -acrilamidometilglicolato de metilo;
- h) sistemas de dos componentes que comprenden (poli)oxazolidinas y poliacrilatos que contienen grupos anhídridos, o resinas de acrilato insaturadas o poliisocianatos;
- 15 i) sistemas de dos componentes que comprenden poliacrilatos que contienen grupo epoxi y poliacrilatos que contienen grupo carboxilo o un ácido dicarboxílico, por ejemplo dodecanodiácido;
- l) polímeros con base en éter de alil glicidilo;
- m) sistemas de dos componentes que comprenden un (poli)alcohol y un (poli)isocianato;
- n) sistemas de dos componentes que comprenden un compuesto carbonilo etilénicamente insaturado  $\alpha,\beta$  y un polímero que contienen grupos  $\text{CH}_2$  activados, son posibles para los grupos  $\text{CH}_2$  activados que están presentes ya sean en la cadena principal o en la cadena lateral o en ambas, como se describe, por ejemplo, en el documento EP-B-0 161 697 para los grupos de (poli)malonato. Otros compuestos que tienen grupos  $\text{CH}_2$  activados son (poli)acetoacetatos y (poli)cianoacetatos.
- Entre estos aglutinantes que se pueden catalizar con base se da preferencia a los siguientes:
- 25 b) sistemas de dos componentes que comprenden poliacrilatos que contienen grupo hidroxilo, poliésteres y/o poliéteres y poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
- c) sistemas de dos componentes que comprenden poliacrilatos funcionales y/o poliésteres y un poliepóxido, donde el poliacrilato y/o poliéster contienen grupos carboxilo o anhídridos;
- i) sistemas de dos componentes que comprenden poliacrilatos que contienen epoxi y poliacrilatos que contienen grupo carboxilo o un ácido dicarboxílico, por ejemplo dodecanodiácido;
- 30 m) sistemas de dos componentes que comprenden un (poli)alcohol y un (poli)isocianato, y
- n) sistemas de dos componentes que comprenden un compuesto carbonilo etilénicamente insaturado  $\alpha,\beta$  y un polímero que contienen grupos  $\text{CH}_2$  activados, son posibles para los grupos  $\text{CH}_2$  activados que están presentes ya sea en la cadena principal o en la cadena lateral o en ambas, como se describe, por ejemplo, en el documento EP-B-0 161 697 para los grupos de (poli)malonato. Otros compuestos que tienen grupos  $\text{CH}_2$  activados son los (poli)acetoacetatos y (poli)cianoacetatos.
- 35 Los sistemas de dos componentes que comprenden un compuesto carbonilo etilénicamente insaturado  $\alpha,\beta$  y un (poli)malonato, y su preparación, se describen en el documento EP-B-0 161 697. El grupo malonato aquí se pueden adherir en un poliuretano, poliéster, poliacrilato, resina epoxi, poliamida o polímero de polivinilo ya sea en la cadena principal o en una cadena lateral. El compuesto carbonilo etilénicamente insaturado  $\alpha,\beta$  empleado puede ser cualquier enlace doble activado por un grupo carbonilo. Ejemplos son ésteres o amidas de ácido acrílico o ácido metacrílico. En los grupos ésteres también es posible que estén grupos hidroxilo adicionales. Los diésteres y triésteres también son posibles. Ejemplos típicos son diacrilato de hexanodiol o triacrilato de trimetilolpropano. En lugar del ácido acrílico también es posible utilizar otras ácidos y sus ésteres o amidas, tales como ácido crotonico o cinámico.
- 40
- 45 Bajo la catálisis básica, los componentes del sistema reaccionan entre sí para formar un sistema de recubrimiento entrecruzado, que es adecuado para numerosas aplicaciones. Debido a su buena resistencia a la intemperie inherente

es adecuado, por ejemplo, también para aplicaciones en el exterior y puede, si se requiere, ser adicionalmente estabilizados por absorbentes de UV y otros estabilizadores de la luz.

También son posibles las mezclas de los sistemas mencionados anteriormente.

5 Otros sistemas adecuados como un componente (A) en las composiciones novedosas son sistemas epoxi. Las resinas epoxi son adecuadas para preparar mezclas novedosas, curables que comprenden resinas epoxi como componente (A) son aquellas que son habituales en el documento de tecnología de resina epoxi, ejemplos de dichas resinas epoxi son:

10 I) Ésteres de poliglicidilo y poli( $\beta$ -metilglicidilo), que se pueden obtener al hacer reaccionar un compuesto que tiene por lo menos dos grupos carboxilo en la molécula con epiclorohidrina o  $\beta$ -metilepiclorohidrina. La reacción se lleva a cabo de forma juiciosa en la presencia de bases. Como el compuesto tiene por lo menos dos grupos carboxilo en la molécula es posible utilizar ácidos policarboxílicos alifáticos. Ejemplos de dichos ácidos policarboxílicos son ácido oxálico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico o linoleico dimerizado o trimerizado. También es posible, sin embargo, emplear ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, tales como ácido tetrahidroftálico, 4-metiltetrahidroftálico, hexahidroftálico o 4-metilhexahidroftálico. Los ácidos policarboxílicos aromáticos, adicionalmente, se pueden utilizar, tal como ácido ftálico, isoftálico o tereftálico.

15 II) Éteres de poliglicidilo o poli( $\beta$ -metilglicidilo), que se pueden obtener al hacer reaccionar un compuesto que tiene por lo menos dos grupos hidroxilo alcohólicos libres y/o grupos hidroxilo fenólicos con epiclorohidrina o  $\beta$ -metilepiclorohidrina bajo condiciones alcalinas o en la presencia de un catalizador ácido como tratamiento álcali posterior. Los éteres de glicidilo de este tipo se derivan, por ejemplo, de alcoholes acíclicos, tales como etilenglicol, dietilenglicol y poli(oxietileno) glicoles mayores, propano-1,2-diol o poli(oxipropileno) glicoles, propano-1,3-diol, butano- 1,4-diol, poli(oxitetrametileno) glicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1- trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, y de poliepiclorohidrinadas. También se derivan, por ejemplo, de alcoholes cicloalifáticos, tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)-metano o 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil) propano, o poseen núcleos aromáticos, tales como N,N-bis(2-hidroxietil)anilina o p,p'-bis(2-hidroxietilamino) difenilmetano. Los éteres de glicidilo también se pueden derivar a partir de fenoles mononucleares, tales como resorcinol o hidroquinona, o se basan en fenoles polinucleares, tales como bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-dihidroxibifenilo, bis(4-hidroxifenil) sulfona, 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis (3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano y a partir de novolacas, se pueden obtener al condensar los aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, cloral o furfuraldehído, con fenoles, tales como fenol, o con fenoles cuyos núcleos se sustituyen por átomos de cloro o los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, ejemplos son 4-clorofenol, 2-metilfenol, o 4-terbutilfenol, o mediante condesación con bisfenoles, aquellos de los tipos especificados anteriormente.

25 III) Los compuestos poli(N-glicidilo), se pueden obtener mediante deshidroclorinación de los productos de reacción de epiclorohidrina con aminas que contienen por lo menos dos hidrógenos activos unidos a átomos de amino nitrógeno. Estas aminas son, por ejemplo, anilina, n-butilamina, bis(4-aminofenil)-metano, m-xililendiamina o bis(4-metilaminofenil)metano. Los compuestos poli(N-glicidilo) también incluyen isocianurato de triglicidilo, derivados de N,N'-diglicidilo de cicloalquileno ureas, tales como etileno urea o 1,3-propileno urea, y derivados de diglicidilo de hidantoinas, tales como de 5,5-dimetilhidantoina.

30 IV) Los compuestos poli(S-glicidilo), por ejemplo derivados de di-S-glicidilo a partir de ditioles tales como etano-1,2-ditioil o bis(4-mercaptometilfenil) éter.

40 V) Resinas epoxi cicloalifáticas, por ejemplo bis(2,3-epoxiciclopentil) éter, 2,3-epoxiciclopentil glicidilo éter, 1,2-bis(2,3-epoxiciclopentiloxi)etano o 3,4- 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato de epoxiciclohexilmetilo. Sin embargo, también es posible utilizar resinas epoxi en las que los grupos 1,2-epóxido se adhieren a diferentes heteroátomos y/o grupos funcionales; estos compuestos incluyen, por ejemplo, el derivado de N,N,O-triglicidilo de 4-aminofenol, el glicidilo éter de éster de glicidilo de ácido salicílico, N-glicidilo-N'-(2-glicidiloxipropil)-5,5-dimetilhidantoina o 2-glicidiloxi- 1,3-bis(5,5-dimetil-1-glicidilohidantoina-3-il)propano.

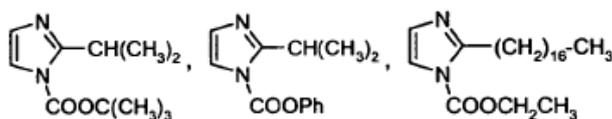
45 También se pueden utilizar las mezclas de resinas epoxi como componente (A).

De acuerdo con lo anterior, en otra realización preferida, la presente invención se dirige a una composición, en donde el componente (A) es una resina epoxi o una mezcla de diferentes resinas epoxi.

50 Normalmente, se puede utilizar la base termolatente en la composición curable de acuerdo con la presente invención en una cantidad de 0.01 a 15% en peso, preferiblemente de 0.1 a 10% en peso y más preferiblemente de 0.1 a 2% en peso, con base en el peso del componente (A).

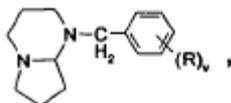
El componente (B), es decir la base termolatente, se puede utilizar sola o como una combinación de dos o más de estas. Adicionalmente, se pueden utilizar junto con bases termolatentes conocidas como una combinación. Ejemplos de bases termolatentes conocidas se han descrito en los documentos mencionados en la técnica anterior.

Ejemplos de bases termolatentes adecuadas pueden ser N-alcoxicarbonil imidazoles, como se describen en el documento WO 98/04531, tales como



o derivados de imidazol en el documento US-A-5,623,023.

- 5 Adicionalmente, se puede agregar una base fotolatente a la composición curable de la invención. Ejemplos de bases fotolatentes se limitan a compuestos de amina, por ejemplo los compuestos de las clases: o-nitrobenziloxycarbonilaminas, 3,5-dimetoxi- $\alpha,\alpha$ -dimetilbenziloxycarbonil-aminas, carbamatos de benzoina, derivados de anilidas, guanidinas fotolatentes, de manera general las aminas terciarias fotolatentes, por ejemplo sales de amonio de ácidos cetocarboxílicos, u otros carboxilatos, sales de benzhidrilamonio, trifenilalquil boratos de N-(benzofenonilmetil)-tri-
- 10 N-alquilamonio, bases fotolatentes con base en complejos de metal, por ejemplo complejos de cobalto amina, complejos de tungsteno y cromo piridinio pentacarbonilo, fotoiniciadores que generan anión con base en metales, tales como complejos de cromo y cobalto "sales de Reinecke" o metaloporfirinas. Ejemplos de estos se publican en J.V. Crivello, K. Dietliker "Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation", Vol. III of "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Recubrimientos, Inks & Paints", 2nd Ed., J. Wiley y Sons/SITA Technology (Londres), 1998 o en los documentos WO 98/32756, WO 98/38195, WO 98/41524 y WO 00/10964. También como catalizador de base de fotolatente para las composiciones de acuerdo con la invención son bases como se describen en el documento WO 97/31033. Son especialmente bases latentes con base en aminas secundarias, guanidinas o amidinas. También adecuados como donantes de base fotovalente son los compuestos de  $\alpha$ -aminocetona descritos en en documento EP-A-0 898 202, por ejemplo (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilamino-propano o (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolino-
- 15 etano. Los compuestos de base fotovalente más interesantes son de la siguiente estructura
- 20



por ejemplo descrita en el documento WO 03/33500.

Las bases fotolatentes pueden estar de manera general presentes en una cantidad de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0.01 a 10% en peso y más preferiblemente de 0.01 a 2% en peso, con base en el peso del componente (A).

- 25 Opcionalmente, se puede utilizar la base termolatente en combinación con un catalizador de curado adiconal, denominado como componente (C), por ejemplo otra base. Los ejemplos adecuados son aminas aromáticas, tales como imidazol o imidazoles sustituidos, por ejemplo 2-metilimidazol, o piridina, aminas alifáticas, tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, morfolina, piperazina o piperidina, o amidinas, tales como 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), o mezclas de los mismos.
- 30 El catalizador de curado adicional puede estar presente en la composición curable de la invención en una cantidad de 0 a 1% en peso, preferiblemente de 0.5 a 1% en peso, con base en el peso del componente (A).

- En general, la composición curable de la invención puede incluir como aditivos adicionales, es decir el componente (D), uno o más compuestos del grupo de los pigmentos, colorantes, rellenos, ceras, agentes de nivelación, agentes de desgasificación, agentes de control de carga, abrillantadores ópticos, promotores de adhesión, antioxidantes,
- 35 estabilizadores de luz, plastificantes, agentes reológicos y tixotrópicos o fotoiniciadores. La composición puede incluir también inhibidores de corrosión, por ejemplo pigmentos anticorrosivos, tales como pigmentos que contienen fosfato o borato o pigmentos de óxido de metal, u otros inhibidores de corrosión orgánicos o inorgánicos, por ejemplo sales de ácido nitroisoftálico, ésteres fosfóricos, aminas de grado técnico o benzotriazoles sustituidos. Los aditivos adicionales por lo general se pueden agregar en una cantidad de 0 a 20% en peso, preferiblemente de 0.1 a 15% en peso, con base en el peso del componente (A).
- 40

De acuerdo con lo anterior, en una realización preferida la invención se dirige a una composición curable que comprende adicionalmente

(C) un catalizador de curado diferente del componente (B) y

(D) por lo menos un aditivo.

En una realización más preferida la invención se dirige a una composición curable que comprende adicionalmente

(C) un catalizador de curado diferente del componente (B) y

(D) por lo menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste de pigmentos, tintes, rellenos, ceras, estabilizadores, agentes de nivelación, agentes reológicos y tixotrópicos, agentes de desgasificación, agentes de control de carga, abrillantadores ópticos, promotores de adhesión, agentes ignífugos y plastificantes.

Ejemplos de aditivos adicionales se proporcionan adelante.

#### 1. Antioxidantes

1.1. monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2-tert-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-etilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclohexil-4-metilfenol, 2-( $\alpha$ -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos.

1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-tert-butilfenol, 2,4-dioctil-tiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

1.3. Hidroquinonas y hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo).

1.4. Tocoferoles, por ejemplo  $\alpha$ -tocoferol,  $\beta$ -tocoferol,  $\gamma$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).

1.5. Tiodifenil éteres hidroxilatadas, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-tert-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-tert-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis-(3,6-di-secamilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-disulfuro.

1.6. Alquilidenebisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenobis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(6-tert-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenobis[4-metil-6-( $\alpha$ -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenobis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenobis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(6-tert-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenobis[6-( $\alpha$ -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenobis[6-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenobis(2,6-di-tert-butilfenol), 4,4'-metilenobis(6-tert-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-tert-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol bis[3,3-bis(3'-tert-butil-4'-hidroxifenil) butirato], bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)-diciclopentadieno, bis[2-(3'-tert-butil-2'-hidroxil-5'-metilbencil)-6-tert-butil-4-metilfenil] tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil) butano, 2,2-bis-(3,5-ditert-butil-4-hidroxifenil) propano, 2,2-bis-(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5, 5-tetra(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.

1.7. compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-tert-butil-4,4'-dihidroxidibencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiotereftalato, bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, isoocil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.

1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-tert-butil-2-hidroxibencil)-malonato, di-octadecil-2-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato, didodecilmercaptoetil-2,2-bis-(3,5-ditert-butil-4-hidroxibencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil) malonato.

1.9. Compuestos de hidroxibencilo aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil) fenol.

1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-tert-butil)-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-ditert-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.

- 1.11. Bencilfosfonatos, por ejemplo dimetil-2,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-tert-butil-4-hidroxil-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del monoetil éster de ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfónico.
- 1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxistearanilida, octil N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)carbamato.
- 1.13. Ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanediol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl) isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 1.14. Ésteres de ácido  $\beta$ -(5-tert-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanediol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl) isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-(3-(3-tert-butil-4-hidroxil-5-metilfenil) propioniloxi)-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]-undecano.
- 1.15. Ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanediol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 1.16. Ésteres de ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil acético con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanediol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl) oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 1.17. Amidas de ácido  $\beta$ -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil) hexametilenodiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilenodiamida, N, N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi) etil]oxamida (Naugard®XL-1, proporcionada por Uniroyal).
- 1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)
- 1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilenodiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilenodiamina, N, N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilenodiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilenodiamina, N,N'-difenil-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilenodiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, 4-(p-toluenesulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-tert-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, octilated difenilamina, por ejemplo p,p'-di-tert-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil) amina, 2,6-di-tert-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino) propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, tert-octilated N-fenil-1-naftilamina, una mezcla de tert-butil/tert-octildifenilaminas mono- y dialquilatadas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquilatadas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquilatadas, una mezcla de isopropil/ isohexildifenilaminas mono- y dialquilatadas, una mezcla de tert-butildifenilaminas mono- y dialquilatadas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4- benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de tert-butil/tert-octilfenotiazinas mono- y dialquilatadas, una mezcla de tert-octil-fenotiazinas mono y dialquilatadas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis (2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il-hexametilenodiamina, bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il)sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin- 4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol.
2. Absorbentes UV y estabilizadores de luz
- 2.1. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxil-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'- di-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2' hidroxil-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'- hidroxil-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)- 2'-

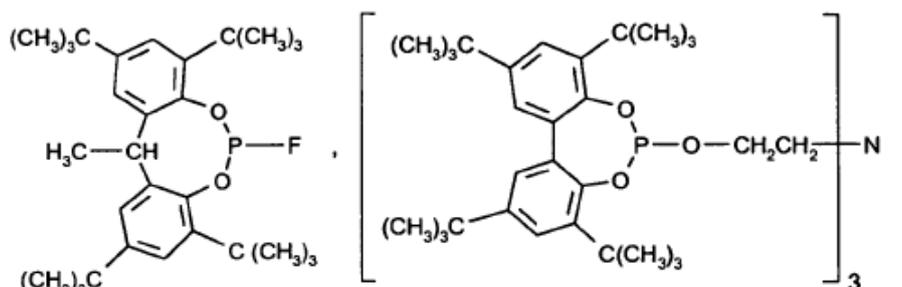
- hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilenobis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-tert-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; [R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>], donde R = 3'-tert-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-fenil]benzotriazol.
- 2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo la 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y derivados de 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.
- 2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo salicilato de 4-tert-butil-fenil, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoil resorcinol, bis(4-tert-butilbenzoil) resorcinol, benzoil resorcinol, 2,4-di-tertbutilfenil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, hexadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, octadecil 3,5-di-tertbutil-4-hidroxibenzoato, 2-metil-4,6-di-tert-butilfenil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato.
- 2.4. Acrilatos, por ejemplo  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilato de etilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilato de isooctilo,  $\alpha$ -carbometoxicinnamato de metil metilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxi-cinnamato de metilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxi-cinnamato de butilo,  $\alpha$ -carbometoxi-p-metoxicinnamato de metilo y N-( $\beta$ -carbometoxi- $\beta$ -cianovinil)-2-metilindolina.
- 2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tal como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de los monoalquil ésteres, por ejemplo el éster de metilo o etilo, de ácido 4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, por ejemplo de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol, con o sin ligandos adicionales.
- 2.6. Las aminas impedidas estéricamente, por ejemplo bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenediamina y 4-tert-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitritotriacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)lilo, 2,3,4-butano-tetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencil)-malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil) succinato, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenediamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-steariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenediamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como también 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como también N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro[4,5]decano, un producto de reacción 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro-[4,5]decano y epiclorohidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)etano, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenediamina, un diéster de ácido 4-metoxi-metileno-maloónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, un producto de reacción de copolímero de anhídrido de ácido maleico- $\alpha$ -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.
- 2.7. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxianilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tert-butoxianilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-tert-butoxianilida, 2-etoxi-2'-etiloxianilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil) oxamida, 2-etoxi-5-tert-butil-2'-etoxianilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-tert-butoxianilida, mezclas de o y p-metoxi-oxanilidas disustituidas y mezclas de o- y p-etoxi-oxanilidas disustituidas.
- 2.8. 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-

3-octiloxi-propiloxi)fenil]- 4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/ trideciloxi-2- hidroxipropoxi)-2-hidroxi-henil]-4,6-bis(2,4- dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxi-ropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-,3, 5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1, 3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxi-ropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi)fenil)-4-(4-metoxifenil)- 6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxiropiloxi]fenil]4,6-bis(2,4-dimetilfenil)- 1,3,5-triazina.

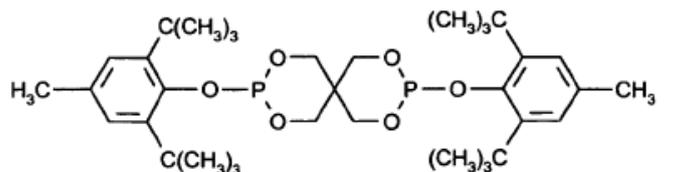
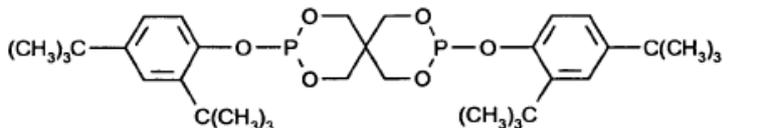
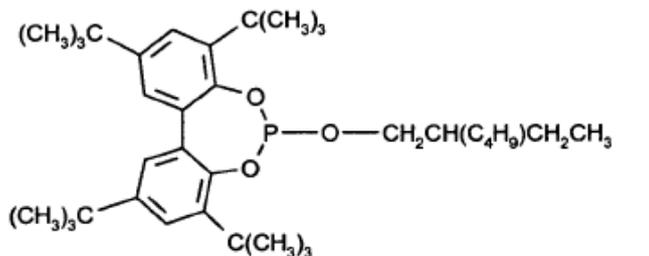
3. Desactivadores metálicos, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidrazina, N,N'-bis(saliciloil) hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil) hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(bencilideno) oxalil dihidrazida, oxanilida, isoftaloil dihidrazida, sebacoil bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil dihidrazida.

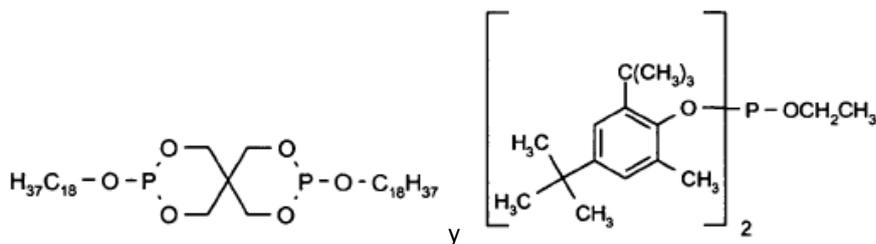
4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo trifenil fosfito, difenil alquil fosfitos, fenil dialquil fosfitos, tris(nonilfenil) fosfito, trilauril fosfito, trioctadecil fosfito, distearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito, diisododecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-tert-butilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,4-dicumilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenil) pentaeritritol difosfito, diisododeciloxipentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)-pentaeritritol difosfito, bis(2,4,6-tris(tert-butilfenil)pentaeritritol difosfito, tristearil sorbitol trifosfito, tetrakis(2,4-di-tert-butilfenil) 4,4'-bifenileno difosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocin, bis(2,4- di-tert-butil-6-metilfenil) metil fosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil) etil fosfito, 6-fluoro-2,4,8,10- tetra-tert-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocin, 2,2',2''-nitrido-[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-te-tra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2, 4,6-tri-tert-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

Se prefieren especialmente los fosfitos: Tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito (Irgafos®168, Ciba-Geigy), tris(nonilfenil) fosfito,



20





5. Hidroxilaminas, por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenada.
6. Nitronas, por ejemplo N-bencil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octil-alfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecilnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-ocatadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, nitrona derivada de N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenada.
7. Tiosnergéticos, por ejemplo dilauril tioldipropionato o distearil tioldipropionato.
8. Eliminadores de peróxido, por ejemplo ésteres de ácido  $\beta$ -tioldipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, stearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditiocarbamato de zinc, disulfuro de dioctadecilo, pentaeritritol tetrakis( $\beta$ -dodecilmercaptopropionato).
9. Estabilizadores de poliamida, por ejemplo sales de cobre en combinación con compuestos de yoduros y/o fósforo y sales de manganeso divalentes.
10. Coestabilizadores básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metal álcali y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos mayores, por ejemplo estearato de calcio, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc.
11. Agentes de nucleación, por ejemplo sustancias inorgánicas, tales como talco, óxidos de metal, tales como dióxido de titanio o óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferiblemente, metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tales como ácidos mono- o policarboxílicos y las sales de los mismos, por ejemplo ácido 4-tert-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos, tales como copolímeros iónicos (ionómeros). Especialmente se prefieren 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbencilideno)sorbitol, 1,3:2,4-di(parametildibencilideno) sorbitol, y 1,3:2,4-di(bencilideno) sorbitol.
12. Rellenos y agentes de refuerzo, por ejemplo carbonato cálcico, silicatos, fibras de vidrio, bulbos de vidrio, asbestos, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de humo, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.
13. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, agentes de nivelación, emulsionantes, pigmentos, agentes reológicos y tixotrópicos, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos y agentes de soplado.
14. Benzofuranonas y indolinonas, por ejemplo aquellos descritos en los documentos U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312; U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 o EP-A-0591102 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)-fenil]-5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-tert-butil-3-[4-(2-stearioiloxietoxi) fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butil-3-(4-[2-hidroxi-etoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-ditert-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilphel)-5,7-di-tert-butilbenzofuran-2-ona.
- Además a los aglutinantes entrecruzados o polimerizables descritos anteriormente, el componente (A), la composición también puede incluir otros aglutinantes. Es posible utilizar, por ejemplo, compuestos olefínicamente insaturados adicionales. Los compuestos insaturados pueden incluir uno o más enlaces dobles olefínicos. Pueden ser de baja masa molecular (monoméricos) o mayor masa molecular (oligoméricos). Ejemplos de monómeros que tienen un enlace doble son acrilatos de alquilo o acrilatos de hidroxialquilo o metacrilatos de alquilo o metacrilatos de hidroxialquilo, tales como acrilato de metilo, etilo, butilo, 2-etilhexilo o 2-hidroxi-etilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo o metacrilato de etilo. Acrilatos de silicona también son de interés. Los ejemplos adicionales son acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida,

(met)acrilamidas N-sustituidas, vinil ésteres tales como acetato de vinilo, éteres de vinilo tales como isobutil vinil éter, estireno, alquil- y haloestirenos, N-vinilpirrolidona, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.

5 Ejemplos de monómeros que tienen diversos enlaces dobles son los diacrilatos de etilenglicol, propilenglicol, neopentil glicol, hexametilenglicol o bisfenol A, 4,4'-bis(2-acriloiloxietoxi)difenilpropano, triacrilato de trimetilolpropano, pentaeritritol triacrilato o pentaeritritol tetraacrilato, acrilato de vinilo, divinil benceno, divinil succinato, dialil ftalato, trialil fosfato, trialil isocianurato o tris(2-acriloiletil)isocianurato.

10 Ejemplos de compuestos poliinsaturados de mayor masa molecular (oligómeros) son resinas epoxi acrilatadas, poliésteres o poliésteres acrilatados que contienen grupos de vinil éter o grupos epoxi, poliuretanos y poliéteres. Ejemplos adicionales de oligómeros insaturados son resinas de poliéster insaturadas que se preparan a partir de ácido maleico, ácido ftálico y uno o más dioles y tienen pesos moleculares de aproximadamente 500 a 3000. Además, también es posible emplear monómeros y oligómeros de éter de vinilo, y también oligómeros terminados en maleato con cadenas principales de poliéster, poliuretano, poliéter, polivinil éter y epoxi. En particular, las combinaciones de oligómeros y polímeros que llevan vinil éter como se describen en el documento WO 90/01512 son muy adecuados. También son adecuados los copolímeros de vinil éter y monómeros funcionalizados con ácido maleico. Los oligómeros 15 insaturados de esta clase también se definen como prepolímeros.

20 Ejemplos particularmente adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y polioles o poliepóxidos, y polímeros que tienen grupos etilénicamente insaturados en la cadena o en grupos laterales, tales como poliésteres insaturados, poliamidas y poliuretanos y copolímeros de los mismos, resinas de alquido, copolímeros de polibutadieno y butadieno, copolímeros de poliisopreno y isopreno, polímeros y copolímeros que tienen grupos (met)acrílicos en las cadenas laterales, y mezclas de uno o más de dichos polímeros.

25 Si, además, se hace uso de dichos monómeros curables por radicales, oligómeros/polímeros entonces es juicioso para agregar un fotoiniciador o iniciador térmico radical adicional que se disocia en radicales. Dichos fotoiniciadores se conocen y se fabrican industrialmente. Ejemplos son benzofenona, derivados de benzofenona, acetofenona, derivados de acetofenona, por ejemplo  $\alpha$ -hidroxicicloalquilo fenil cetonas, dialcoxiacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxi o  $\alpha$ -aminoacetofenonas-, 4-aroil-1,3-dioxolanos, éteres de alquil benzoína y bencil cetales, óxidos de monoacil fosfina, óxidos de bisacilfosfina, compuestos de ferrocenio o titanocenos. Los ejemplos se especifican en el documento EP-A-284 561. Los sistemas de polímeros de este tipo en el que el curado/entrecruzamiento tiene lugar por diferentes mecanismos que se denominan también como sistemas híbridos.

30 También es posible agregar aglutinantes no reactivos a las nuevas composiciones, que son particularmente juiciosas si el material orgánico aniómicamente polimerizable o entrecruzable, el componente (A) es una sustancia líquida o viscosa. La cantidad del aglutinante no reactivo puede ser, por ejemplo, 5-95%, preferiblemente 10-90% y, en particular, 40 a 90% en peso, con base en el peso del componente (A). La elección de un aglutinante no reactivo se realiza de acuerdo con el campo de uso y con las propiedades requeridas para este uso, tales como la posibilidad de desarrollo de sistemas de solventes acuosos y orgánicos, adhesión a sustratos y sensibilidad al oxígeno.

35 Ejemplos de aglutinantes adecuados son los polímeros que tienen un peso molecular de aproximadamente 5000-2,000,000, preferiblemente 10,000-1,000,000. Ejemplos son acrilatos y metacrilatos homo- y copoliméricos, por ejemplo copolímeros de metacrilato de metilo/ acrilato de etil o/ácido metacrílico, poli(alquil metacrilatos), poli(alquil acrilatos); ésteres y éteres de celulosa, tales como acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa; polivinilbutiral, polivinilformal, cuacho ciclado, poliéteres tales como óxido de polietileno, óxido de polipropileno, politetrahidrofurano; poliestireno, policarbonata, poliuretano, poliolefinas clorinadas, cloruro de polivinil, copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo, metacrilato de metilo y acetato de vinilo, acetato de , copoli(acetato de etileno/ vinilo), polímeros tales como policaprolactama y poli(hexametileno adipamida) y poliésteres tales como poli (tereftalato de etilenglicol) y poli(succinato de hexametilenglicol).

45 Las composiciones curables de acuerdo con la invención se preparan de acuerdo con métodos conocidos en la técnica. El componente (B), es decir la base termolatente representada por la fórmula (I), y se pueden agregar aditivos opcionales adicionales al componente (A), es decir un material orgánico aniómicamente polimerizable y entrecruzable, y aglutinantes adicionales opcionales, individualmente o mezclados entre sí.

50 La incorporación del componente (B) y aditivos opcionales adicionales en el componente (A) y los aglutinantes opcionales se llevan a cabo mediante métodos conocidos tales como mezclado en seco en la forma de mezcla de polvo o húmeda en la forma de soluciones o suspensiones. Los solventes adecuados son, por ejemplo, dimetil formamida, tetrahidrofurano, metil etil cetona o acetato de etilo. Los aparatos de mezcla usuales son, por ejemplo, agitadores, amasadoras, rodillos o en caso de sustancias sólidas mezcladoras de sustancias sólidas seca.

55 Se pueden emplear composiciones curables novedosas para diversos propósitos, preferiblemente como composiciones de recubrimiento. Las composiciones curables novedosas son adecuadas, por ejemplo, como materiales de

recubrimiento para sustratos de todas as clases, ejemplos son madera, textiles, papel, cerámica, vidrio, plásticos tales como poliésteres, polietileno tereftalato, poliolefinas o acetato de celulosa, especialmente en la forma de películas, y también metales tales como Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg o Co y GaAs, Si o SiO<sub>2</sub>.

5 Las composiciones de recubrimiento actuales son particularmente adecuadas tanto para recubrimientos de acabado de metales y acabados de sombra sólida de los automóviles, especialmente en el caso de acabados de retoque, así como diversas aplicaciones de recubrimiento de bobinas. Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención se aplican preferiblemente en la forma convencional mediante dos métodos, ya sea por el método de una sola capa o por el método de dos capas. En el último método, un pigmento que contiene la capa base se aplica primero y luego una capa de recubrimiento de barniz transparente sobre ella.

10 Cuando se desean recubrimientos solubles en agua, miscibles en agua o dispersables en agua se forman sales de amonio de grupos ácido presentes en la resina.

Las bases termolatentes, el componente (B), son particularmente útiles cuando no está presente el solvente orgánico o el agua en la composición de recubrimiento. Este es típicamente el caso de recubrimientos en polvo.

15 El recubrimiento en polvo es una tecnología conocida y se describe, por ejemplo, en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A 18", páginas 438 a 444 (1991). En el proceso de recubrimiento en polvo, un polvo de manera general se fluidiza con suministro de aire, cargado electrostáticamente y se aplica a una toma de tierra, preferiblemente sustrato metálico. El sustrato se calienta posteriormente, en el curso de la cual el polvo adherido se funde, y forma una película coherente sobre la superficie del metal. Desde que el recubrimiento en polvo no se requiere disolvente, esta tecnología es especialmente amigable para el medio ambiente.

20 La forma en que se lleva el polvo en contacto con la pieza de trabajo a recubrir caracteriza a las diversas técnicas de aplicación, por ejemplo pulverización de polvo de electrostática con pistolas de corona o triboeléctricas, sinterización electrostática en lecho fluidizado o al utilizar tecnología de cepillo magnético.

25 Las composiciones curables novedosas también se pueden emplear como adhesivos, que incluyen adhesivos sensibles a la presión, como resinas de laminación, para el recubrimiento o encapsulado de componentes eléctricos o electrónicos, o como recubrimientos de fibras ópticas.

30 También es posible aplicar la composición curable de la invención como una composición líquida, una solución o una suspensión al sustrato. La elección del disolvente y la concentración depende principalmente del tipo de composición y el proceso de recubrimiento. El disolvente debe ser inerte: en otras palabras, no se debe someter a ninguna reacción química con los componentes y debe ser capaz de ser eliminado de nuevo después de la operación de recubrimiento, en el proceso de secado. Ejemplos de solventes adecuados son cetonas, éteres y ésteres, tales como metil etil cetona, isobutil metil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, N-metilpirrolidona, dioxano, tetrahidrofurano, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo, acetato de n-butilo y 3-etoxipropionato de etilo.

35 Utilizando procesos de recubrimiento conocidos, la solución se aplica uniformemente a un sustrato, por ejemplo mediante recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por cortina, brocha, pulverización, especialmente mediante pulverización electrostática y recubrimiento con rodillo inverso, y por deposición electroforética.

La cantidad aplicada (espesor de capa) y la naturaleza del sustrato (soporte de capa) son funciones del campo de aplicación deseado. El rango de espesores de capa comprende generalmente valores de aproximadamente 0.1 mm a más de 100 mm.

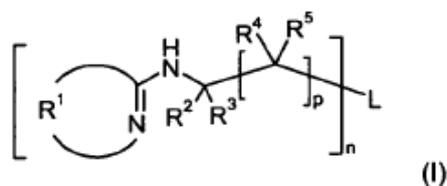
40 El curado de la composición curable de la invención para formar recubrimientos o similares se lleva a cabo de una manera empleada habitualmente en la tecnología de recubrimiento. El curado térmico significa de manera general calentar la composición a una temperatura entre 60° C y 250° C, preferiblemente entre 80° C y 150° C. En caso de recubrimientos en polvo termoendurecibles el rango de temperatura preferido está entre 120° C y 200° C.

45 Si están presentes bases fotolatentes en la composición, la composición se puede curar al someter la composición a irradiación con una luz que tiene una longitud de onda de 200 nm a 650 nm, preferiblemente 250 nm a 400 nm.

En algunos casos, puede ser ventajoso llevar a cabo el calentamiento durante o después de la exposición a la luz. De esta manera es posible en muchos casos acelerar la reacción de entrecruzamiento.

El tiempo de curado puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 60 minutos para recubrimientos termoendurecibles.

Esta invención también se relaciona con el uso de un compuesto de la fórmula (I)

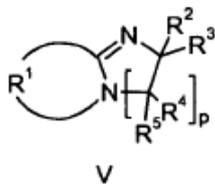


como un catalizador de curado para polimerización catalizada por base inducida térmicamente o reacciones de entrecruzamiento, en particular para curar composiciones que comprenden componente (A), en donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , L, p y n tienen los significados y significados preferidos establecidos anteriormente.

- 5 Adicionalmente, la invención se relaciona con el uso del compuesto de la fórmula (I) para la preparación de composiciones de recubrimiento, especialmente composiciones de recubrimiento en polvo, o composiciones adhesivas.

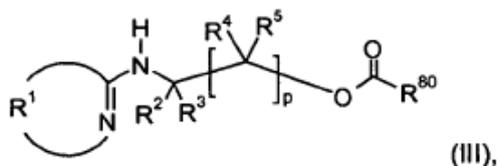
En otro aspecto, esta invención se relaciona con composiciones novedosas polimerizadas y entrecruzadas novedosas, por ejemplo recubrimientos o material unido producido mediante el curado de una composición curable de la presente invención, como se describió anteriormente.

- 10 En otro aspecto, esta invención se relaciona con un recubrimiento o un artículo unido cuyo recubrimiento o artículo unido comprende un compuesto de la fórmula (V)



en donde el  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y p so como se definió anteriormente, y una material orgánico polimerizado o entrecruzado.

- 15 Algunos de los compuestos de la fórmula (I) son compuestos conocidos. Un número de compuestos de la fórmula (I) en donde L es un grupo saliente específico son compuestos novedosos. La presente invención se relaciona adicionalmente con un compuesto de la fórmula (III),



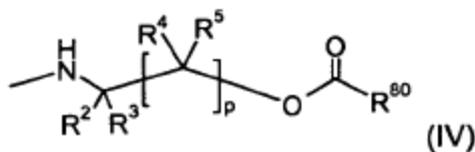
en donde,

- 20  $R^1$  es un sistema de anillo  $C_2$ - $C_{20}$ , ya sea un sistema de anillo monocíclico, que contiene hasta dos heteroátomos de S o N o un sistema de anillo policíclico, que contienen uno o más heteroátomos de S o N, dicho sistema de anillo es no sustituido o sustituido por

- 25 alquilo  $C_1$ - $C_{18}$ ; alquilo  $C_1$ - $C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo  $C_5$ - $C_{12}$ ; cicloalquilo  $C_5$ - $C_{12}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; alquenilo  $C_2$ - $C_{18}$ ; alquinilo  $C_2$ - $C_{18}$ ; arilo  $C_6$ - $C_{18}$ ; arilo  $C_6$ - $C_{18}$ , que se sustituye por G; heteroarilo  $C_2$ - $C_{18}$ ; heteroarilo  $C_2$ - $C_{18}$ , que se sustituye por G; alcoxi  $C_1$ - $C_{18}$ ; alcoxi  $C_1$ - $C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; alquiltio  $C_1$ - $C_{18}$ ; alquiltio  $C_1$ - $C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; aralquilo  $C_7$ - $C_{18}$ ; aralquilo  $C_7$ - $C_{18}$ , que se sustituye por G;

halógeno; oxo; OH; SH; CN;  $NH_2$ ; COOH;  $NHR^6$ ;  $NR^7R^8$ ;  $CONH_2$ ;  $CONR^9R^{10}$ ;  $COR^{11}$ ;  $C(O)OR^{12}$ ;  $SO_2R^{13}$ ;  $SO_3R^{14}$ ;  $SO_2NHR^{15}$ ;  $SO_2NR^{16}R^{17}$ ;

- 30 o dicho sistema de anillo se sustituye por uno o más grupos



5 de la fórmula  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  son independientemente uno del otro y cada  $R^4$  o  $R^5$  independientemente uno del otro  $R^4$  o  $R^5$  son H; alquilo  $C_1-C_{18}$ ; alquilo  $C_1-C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ ; cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , que se sustituye por E; arilo  $C_6-C_{12}$ ; arilo  $C_6-C_{18}$ , que se sustituye por G; heteroarilo  $C_2-C_{18}$ ; heteroarilo  $C_2-C_{18}$ , que se sustituye por G; alcoxi  $C_1-C_{18}$ ; alcoxi  $C_1-C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; aralquilo  $C_7-C_{18}$ ; aralquilo  $C_7-C_{18}$ , que se sustituye por G;  $NHR^{18}$ ,  $NR^{19}R^{20}$ ,  $COOH$ ;

10 o  $R^2$  y  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$ , o  $R^2$  y  $R^4$  forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de carbono, al que se unen, un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 12 átomos en el anillo en total; o dos de  $R^5$ , que se unen a átomos de carbono adyacentes, forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de carbono, al que se unen, un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 12 átomos en el anillo en total;

D es  $-CO-$ ;  $-COO-$ ;  $-S-$ ;  $-SO-$ ;  $-SO_2-$ ;  $-O-$ ;  $-NR^{21}-$ ;  $-SiR^{22}R^{23}-$ ;  $-POR^{24}-$ ;  $-CR^{25}=CR^{26}-$ ; o  $-C\equiv C-$ ; E es  $OR^{27}$ ;  $SR^{28}$ ;  $SOR^{29}$ ;  $SO_2R^{30}$ ;  $NR^{31}R^{32}$ ;  $COR^{33}$ ;  $COOR^{34}$ ;  $CONR^{35}R^{36}$ ;  $PO(R^{37})_2$ ;  $Si(R^{38})_3$ ; CN; Cl, Br, o I; y

G es E o alquilo  $C_1-C_{18}$ ;

15  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$ ,  $R^{29}$ ,  $R^{30}$ ,  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{36}$ ,  $R^{37}$  y  $R^{38}$  son independientemente uno del otro alquilo  $C_1-C_{18}$ ; alquilo  $C_1-C_{18}$ , que se interrumpe por  $-O-$ ; arilo  $C_6-C_{18}$ ; arilo  $C_6-C_{18}$ , que se sustituye por alquilo  $C_1-C_{18}$  o alcoxi  $C_1-C_{18}$ ; aralquilo  $C_7-C_{18}$ ; aralquilo  $C_7-C_{18}$ , que se sustituye por G; heteroarilo  $C_2-C_{18}$ ;

o  $R^7$  y  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$ ,  $R^{16}$  y  $R^{17}$ ,  $R^{19}$  y  $R^{20}$ ,  $R^{29}$  y  $R^{30}$ , o  $R^{33}$  y  $R^{34}$  forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de nitrógeno, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total;

20  $R^{80}$  es alcoxi  $C_1-C_{18}$ , Oarilo  $C_6-C_{18}$ , NHarilo  $C_6-C_{18}$ , NHalquilo  $C_1-C_{18}$ ;

p es un entero de 1 o 2, o

con la condición que, si p es 1 y el sistema de anillo es piridina o pirimidina,  $R^3$  o  $R^4$  no es fenilo, o,

si p es 1 y el sistema de anillo es pirimidina, dicho anillo de pirimidina es no sustituido por halógeno.

Los compuestos preferidos son compuestos de la fórmula (III), en donde

25  $R^1$  es un sistema de anillo mono o policíclico  $C_2-C_{20}$ , que contienen hasta 2 heteroátomos de S o N y/o es no sustituido o sustituido por alquilo  $C_1-C_{18}$ ;

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  son independientemente uno del otro y cada  $R^4$  o  $R^5$  independientemente de cualquier otro  $R^4$  o  $R^5$  son H o alquilo  $C_1-C_{18}$ ,

$R^{80}$  es alcoxi  $C_1-C_{18}$ , Oarilo  $C_6-C_{18}$ , NHarilo  $C_6-C_{18}$ , NHalquilo  $C_1-C_{18}$ ; y

30 p es un entero de 1 o 2.

Se prefieren más los compuestos de fórmulas (I-1) to (I-21) y (I-23), en donde L es  $OCONHMe$ ,  $OCONHt$ ,  $OCONHPh$ ,  $OCOOMe$ ,  $OCOOtBu$ ,  $OCOOPh$ ,  $OCOOCH_2Ph$ .

35 Los compuestos del componente (B) se pueden preparar mediante diversas técnicas conocidas. Por ejemplo, un método de preparación consiste en hacer reaccionar un heterociclo halo sustituido con una amina apropiada, como se describe por D.-H. Yang et al., J. Chem. Res. 9, 2006, 600-601, V. Birman et al., Org. Lett. 9(1), 2007, 37-40 o M.J. Weiss, C.R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. 72, 1950, 1858-1859. Otra forma de preparación es hacer reaccionar un heterociclo amino sustituido con un epóxido adecuado o un agente alquilación, como se describe por A.P. Gray et al., J. Am. Chem. Soc., 81, 1959, 4351-4355 o W.H. Yanko et al., J. Am. Chem. Soc. 67, 1945, 664-668 o F.C. Whitmore et al., J. Am. Chem. Soc. 67, 1945, 393.

El grupo hidroxilo o amino del componente (B), correspondiente al grupo saliente L en la fórmula (I), se puede modificar adicionalmente para obtener un mejor nucleófilo grupo L.

5 Las composiciones curables de la presente invención tienen excelente estabilidad de almacenamiento al utilizar bases de amidina termolábiles descritas anteriormente. Los llamados sistemas de una sola etapa con oligómeros o monómeros polimerizables con base tienen una vida de almacenamiento muy larga sin precauciones especiales, que ofrecen una ventaja en términos de reducir la manipulación antes de su uso inmediato y las cantidades menores de residuos debido a una mejor vida de la mezcla. El tiempo de curado, es decir, se incrementa el período antes del curado de las composiciones, que se necesitan para manejar la composición.

10 Adicionalmente, las composiciones curables se pueden preparar por temperatura elevada, por ejemplo por extrusión, que es de particular interés para la producción de recubrimientos en polvo. En general, los recubrimientos en polvo se pueden obtener a temperaturas inferiores a la temperatura que puede activar la base termolábile. La temperatura adecuada para la fabricación de recubrimientos en polvo puede ser de 80 a 120° C. Por lo tanto, el rango de temperatura de la preparación de la composición curable, así como de la aplicación aumenta.

15 Los recubrimientos obtenidos por curado de la composición de la invención muestran menos amarillamiento en el momento después de la preparación, así como después de un cierto tiempo. Además, se mejora la nivelación de los recubrimientos, preferiblemente aquellos obtenidos mediante la aplicación de un recubrimiento en polvo de la invención.

Las definiciones y preferencias dadas para la composición curable anteriormente se aplican en cualquier combinación, así como en cualquier combinación de los otros aspectos de la invención.

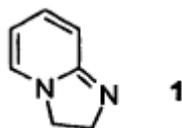
20 Los siguientes ejemplos son para fines ilustrativos solamente y no deben interpretarse para limitar la invención en modo alguno. A menos que se indique otra cosa, las partes y porcentajes mencionados en la descripción o en las reivindicaciones están en peso, y la temperatura ambiente denota una temperatura del rango de 20-25° C. Las reacciones se llevan a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno y en la ausencia de luz, a menos que se indique lo contrario. Los aparatos, etc. empleados en la medición son los siguientes:

espectrómetro 1H RMN: Bruker 300 MHz

25 espectroscopia IR: Nicolet 380 FT-IR espectrómetro

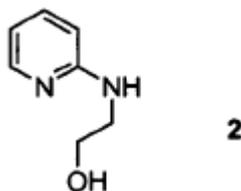
### Ejemplos

#### Ejemplo 1 (Ejemplo de Referencia)

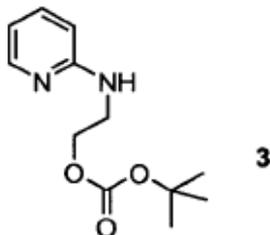


El compuesto se prepara de acuerdo con V. Birman et al., J. Am. Chem. Soc. 126, 2004, 12226-12227.

#### 30 Ejemplo 2

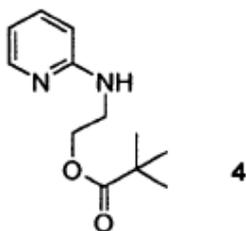


El compuesto se prepara de acuerdo con V. Birman et al., J. Am. Chem. Soc. 126, 2004, 12226-12227.

**Ejemplo 3**

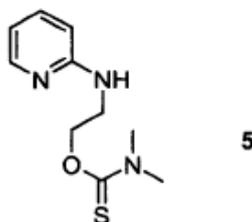
5 0.5 g de 4-dimetilamino-piridina y 28 ml (0.2 mol) de trietilamina se agregan a una solución de 13.8 g (0.1 mol) de 2-(piridina-2-ilamino)etanol (2) en 50 ml de tetrahidrofurano. Luego, se agrega una solución de 26.2 g (0.12 mol) de di-*t*-butildicarbonato en 50 ml de tetrahidrofurano durante 10 minutos, y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 20 horas. El solvente se evapora, y el residuo se cromatografía sobre gel de sílice con diclorometano-acetato de etilo (9:1 a 5:1) para obtener 17.3 g de 3 como un sólido amarillo claro.

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.08 (d, 1H,  $J=5.1$  Hz), 7.40 (m, 1 H), 6.57 (m, 1 H), 6.41 (d, 1H,  $J=8.4$  Hz), 4.8 (bs, NH), 4.26 (t, 2H,  $J=5.4$  Hz), 3.64 (m, 2H), 1.49 (s, *t*-Bu).

**Ejemplo 4**

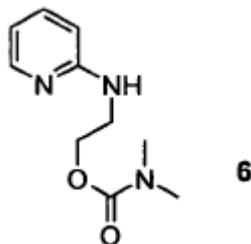
15 0.05 g de 4-dimetilamino-piridina y 1.6 ml (0.011 mol) trietilamina se agregan a una solución de 1.38 g (0.01 mol) de 2-(piridina-2-ilamino)-etanol (2) en 10 ml de tetrahidrofurano. Luego se agregan 1.32 g (0.011 mol) de cloruro de pivaloilo durante 10 minutos, y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 20 horas. La mezcla se vierte en 100 ml de agua helada, y el aceite precipitado se extrae 4x con 20 ml de diclorometano. Los extractos combinados se lavan con agua y se secan sobre  $\text{MgSO}_4$ . El solvente luego se evapora, y el residuo se cromatografía sobre gel de sílice con diclorometano-acetato de etilo (8:1 a 8:2) para obtener 1.39 g de 4 un aceite amarillo claro.

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.08 (d, 1H,  $J=5.1$  Hz), 7.40 (m, 1 H), 6.58 (m, 1 H), 6.43 (d, 1H,  $J=8.4$  Hz), 4.8 (bs, NH), 4.26 (t, 2H,  $J=5.4$  Hz), 3.60 (m, 2H), 1.19 (s, *t*-Bu).

**Ejemplo 5**

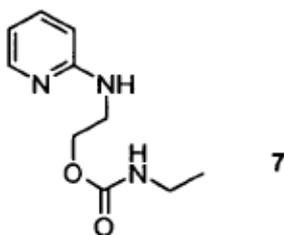
25 0.58 g (0.0132 mol) de hidruro de sodio (55% en aceite mineral) se agregan a una solución de 1.66 g (0.012 mol) de 2-(piridin-2-ilamino)-etanol (2) en 6 ml de dimetilformamida, y la mezcla resultante se agita durante 30 minutos. La mezcla luego se enfría a 3° C, y se agregan 1.65 g (0.0132 mol) de cloruro de dimetilcarbamoilo durante 10 minutos. La mezcla resultante se agita durante 2 horas y luego se vierte en 20 ml de agua helada. El aceite precipitado se extrae 3x con 25 ml de diclorometano, y los extractos combinados se lavan con agua y se seca sobre  $\text{MgSO}_4$ . El solvente luego se evapora, y el residuo se cromatografía sobre gel de sílice con diclorometano-acetato de etilo (7:3) para obtener 1.95 g de 5 como un aceite amarillo.

30  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.08 (d, 1H,  $J=5.1$  Hz), 7.41 (m, 1 H), 6.58 (m, 1 H), 6.43 (d, 1H,  $J=8.4$  Hz), 4.8 (bs, NH), 4.70 (t, 2H,  $J=5.4$  Hz), 3.70 (m, 2H), 3.36 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.08 (s,  $\text{CH}_3$ ).

**Ejemplo 6**

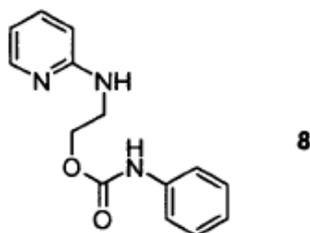
5 0.58 g (0.0132 mol) de hidruro de sodio (55% en aceite mineral) se agregan a una solución 1.66 g (0.012 mol) de 2-(piridina-2-ilamino)-etanol (2) en 6 ml de dimetilformamida, y la mezcla resultante se agita durante 30 minutos. La mezcla luego se enfría a 3° C, y 1.42 g (0.0132 mol) de cloruro de dimetilcarbamilo se agregan durante 10 minutos. La mezcla resultante se agita durante 2 horas y luego se vierte en 100 ml de agua helada. El sólido precipitado se extrae 5x 20 ml de diclorometano, y los extractos combinados se lavan con agua y se seca sobre MgSO<sub>4</sub>. El solvente se evapora, y el residuo se cromatografía sobre gel de sílice con diclorometano-acetato de etilo (3:7). Las fracciones puras se recrystalizan a partir de hexano-acetato de etilo para obtener 1.65 g de 6 como un sólido blanco (mp. 49-52° C).

10 <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.08 (d, 1H, J=4.8 Hz), 7.40 (m, 1 H), 6.58 (m, 1 H), 6.43 (d, 1H, J=8.4 Hz), 4.8 (bs, NH), 4.29 (t, 2H, J=5.4 Hz), 3.58 (m, 2H), 2.91 (s, CH<sub>3</sub>), 2.88 (s, CH<sub>3</sub>).

**Ejemplo 7**

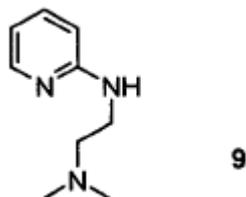
15 160 mg de 4-dimetilaminopiridina y 5.05 ml (0.064 mol) de isocianato de etilo se agregan a una solución de 7.6 g (0.055 mol) de 2-(piridina-2-ilamino)etanol (2) en 35 ml de diclorometano, y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 20 horas. El solvente se evapora, y el residuo se cromatografía sobre gel de sílice con diclorometano-acetato de etilo (1:1 a 3:7). Las fracciones puras se recrystalizan a partir de diclorometano-hexano para obtener 12.9 g de 7 como un sólido blanco (mp. 80-83° C).

20 <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.07 (d, 1H, J=5.1 Hz), 7.39 (m, 1 H), 6.55 (m, 1 H), 6.41 (d, 1H, J=8.4 Hz), 5.04 (bs, 2NH), 4.26 (m, 2H), 3.55 (m, 2H), 3.20 (m, 2H), 1.12 (m, 3H).

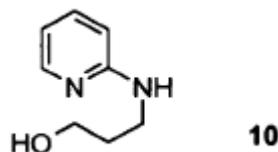
**Ejemplo 8**

25 60 mg de 4-dimetilaminopiridina y 1.31 g (0.011 mol) de isocianato de fenilo se agregan a una solución de 1.38 g (0.01 mol) de 2-(piridina-2-ilamino)etanol (2) en 10 ml de diclorometano, y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 75 horas. El solvente se evapora, y el residuo se cromatografía sobre gel de sílice con diclorometano-acetato de etilo (3:7). Las fracciones puras se recrystalizan a partir de diclorometano-hexano para obtener 1.84 g de 8 como un sólido blanco (mp. 80-81° C).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.09 (d, 1H, J=4.2 Hz), 7.46-7.26 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.09 (m, 1 H), 6.75 (bs, NH), 6.60 (m, 1 H), 6.45 (d, 1H, J=8.4 Hz), 4.90 (bs, NH), 4.38 (t, 2H, J=5.4 Hz), 3.66 (m, 2H).

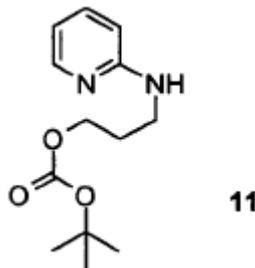
**Ejemplo 9**

El compuesto se prepara como se describe por K. Kovacs, T. Vajda, Chemistry & Industry, 1959, 259.

**Ejemplo 10**

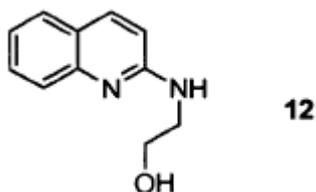
5

El compuesto se prepara como se describe por D. Heckmann et al., Angew. Chem., Internat. Ed. 46(19), 2007, 3571-3574.

**Ejemplo 11**

10 Una solución de 2.62 g (0.012 mol) de di-tert-butil-dicarbonato en 4 ml de tetrahidrofurano se agrega a una solución de 1.52 g (0.01 mol) de 3-(piridina-2-il)amino)propano-1-ol (10), 0.055 g de 4-dimetilamino-piridina y 2.8 ml (0.02 mol) de trietilamina en 2 ml de tetrahidrofurano, y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. El solvente luego se evapora, y el residuo se cromatografía sobre gel de sílice con diclorometano-acetato de etilo (9:1) para obtener 1.02 g 11 como un sólido incoloro que se solidifica en reposo (mp. 55-57° C).

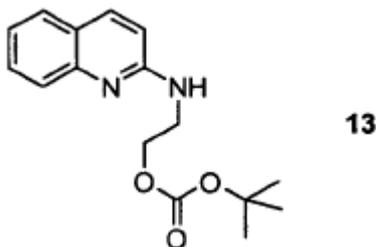
15 <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.07 (d, 1H, J=4.2 Hz), 7.41 (m, 1 H), 6.56 (m, 1 H), 6.39 (d, 1H, J=8.4 Hz), 4.7 (bs, NH), 4.19 (t, 2H, J=5.7 Hz), 3.41 (m, 2H), 1.98 (m, 2H), 1.49 (s, t-Bu)

**Ejemplo 12**

20 Una mezcla de 16.3 g (0.1 mol) de 2-cloroquinolina y 24.5 g (0.4 mol) de 2-aminoetanol se calienta a 170° C durante 21 horas. La mezcla luego se enfría a temperatura ambiente, y se agrega 180 ml de agua helada. El sólido precipitado se disuelve en 120 ml de diclorometano, la solución resultante se lava 2x con 15 ml de agua, se seca sobre MgSO<sub>4</sub> y se evapora. El residuo se recristaliza a partir de diclorometano-acetato de etilo para obtener 13.04 g de 12 como un sólido amarillo claro (mp. 119-122° C).

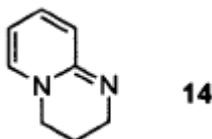
$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.79-7.49 (m, 4H), 7.26-7.19 (m, 1H), 6.63 (d, 1H,  $J=9\text{Hz}$ ), 6.0 (bs, NH), 5.34 (bs, NH), 3.86 (m, 2H), 3.66 (m, 2H).

### Ejemplo 13



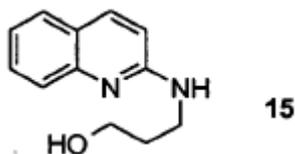
- 5 Una solución de 2.62 g (0.012 mol) de di-*t*-butil-dicarbonato en 5 ml de tetrahidrofurano se agrega a una solución de 1.88 g (0.01 mol) de 2-(quinolina-2-ilamino)-etanol (12), 0.055 g de 4-dimetilamino-piridina y 2.8 ml (0.02 mol) de trietilamina en 7 ml de tetrahidrofurano, y la mezcla resultante se agita a 40° C durante 1 hora. El solvente luego se evapora, y el residuo se cromatografía sobre gel de sílice con diclorometano-acetato de etilo (9:1). Las fracciones puras se recristalizan a partir de hexano-acetato de etilo para obtener 1.37 g de 13 como un sólido incoloro (mp. 113-116° C).
- 10  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.83-7.50 (m, 4H), 7.26-7.19 (m, 1 H), 6.56 (m, 1 H), 6.63 (d, 1H,  $J=8.7$  Hz), 5.1 (bs, NH), 4.34 (t, 2H,  $J=5.7$  Hz), 3.86 (m, 2H), 1.49 (s, *t*-Bu).

### Ejemplo 14 (Ejemplo de Referencia)



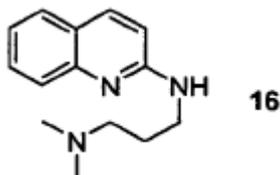
El compuesto se prepara como se describe por T. Yamazaki et al., *Yakugaku Zasshi*, 88(2), 1968, 212-215.

### 15 Ejemplo 15

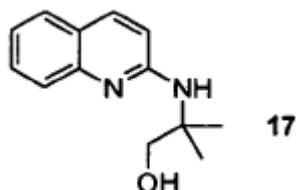


El compuesto se prepara como se describe por M. Nagata et al., *Yakugaku Zasshi*, 83, 1963, 682-689.

### Ejemplo 16

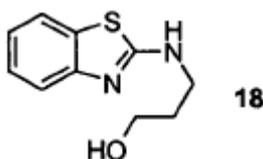


- 20 Una mezcla de 8.15 g (0.05 mol) de 2-cloroquinolina y 15.3 g (0.15 mol) de 3-dimetilaminopropilamina se calienta a 170° C durante 17 horas. La mezcla resultante luego se enfría a temperatura ambiente, y se agrega 80 ml de agua helada. El aceite precipitado se extrae con 10 ml de diclorometano, la solución resultante se lava con 40 ml de agua y 25 ml de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2M, la fase orgánica separada se seca sobre  $\text{MgSO}_4$  y se evapora para obtener 9.5 g 16 como un sólido amarillo claro.
- 25  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.80-7.40 (m, 4H), 7.20-7.10 (m, 1 H), 6.61 (d, 1H,  $J=9\text{Hz}$ ), 5.65 (bs, NH), 3.56 (m, 2H), 2.42 (t, 2H,  $J=6.6$  Hz), 2.25 (s,  $2\times\text{CH}_3$ ); 1.81 (m, 2H).

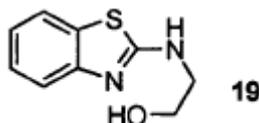
**Ejemplo 17**

5 Una mezcla de 16.3 g (0.1 mol) de 2-cloroquinolina y 26.8 g (0.3 mol) de 2-amino-2-metilpropanol se calienta a 170° C durante 48 horas. La mezcla resultante luego se enfría a temperatura ambiente, y se agrega 270 ml de agua helada. El producto se filtra y seca para obtener 16.15 g de un sólido que se recristaliza dos veces a partir de etanol para obtener 7.9 g de 17 como un sólido gris.

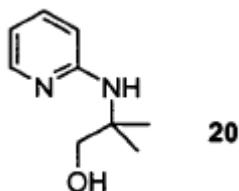
<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.8-6.6 (m, 6H), 5.0 (bs, NH), 3.71 (s, 2H), 1.43 (s, 6H).

**Ejemplo 18**

10 El compuesto se prepara como se describe por V. Birman et al., Org. Lett. 9(1), 2007, 37-40.

**Ejemplo 19**

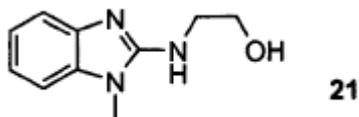
El compuesto se prepara como se describe por M. Kobayashi et al., Tetrahedron Lett., 47(26), 2006, 4347-4350.

**Ejemplo 20**

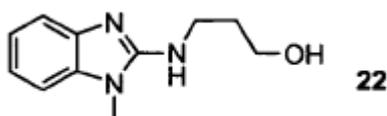
15

20 Una mezcla de 16.6 g (0.105 mol) de 2-bromopiridina y 29 g (0.325 mol) de 2-amino-2-metilpropanol (29 g, 0.325 mol) se calienta a 170° C durante 84 horas. La mezcla resultante luego se enfría a temperatura ambiente, y se agrega 200 ml de agua helada. El producto se extrae 4x con 30 ml de diclorometano, los extractos combinados se secan sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporan para obtener 12.7 g de un aceite marrón que se cromatografía sobre gel de sílice con acetato de etilo-hexano (1:1) para obtener 7.15 g de 20 como un sólido amarillo claro (m.p. 90-94° C).

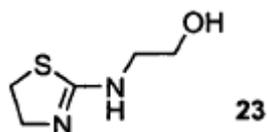
<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.97 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.45-7.35 (m, 1 H), 6.58-6.53 (m, 1 H), 6.42 (d, 1H, J=8.4Hz), 4.5 (bs, NH), 3.62 (s, 2H), 1.34 (s, 6H).

**Ejemplo 21**

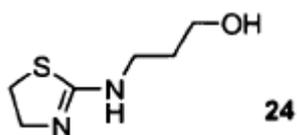
El compuesto se prepara como se describe por A.M. Simonov et al., *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*, 6, 1975, 826-828.

5 **Ejemplo 22**

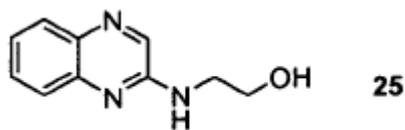
El compuesto se prepara como se describe por V.A. Anisimova et al., *Pharm. Chem. J.* 36(9), 2002, 468-473.

**Ejemplo 23**

10 El compuesto se prepara como se describe por R.C. Clapp et al., *J. Org. Chem.*, 28(8), 1964, 2172-2174.

**Ejemplo 24**

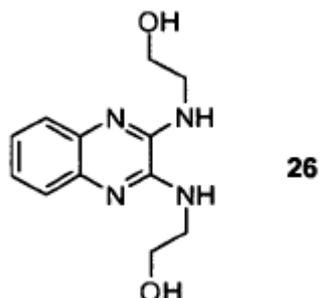
El compuesto se prepara como se describe por R.C. Clapp et al., *J. Heterocycl. Chem.*, 7(6), 1970, 1357-1361.

**Ejemplo 25**

15

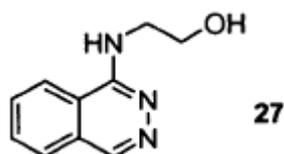
El compuesto se prepara como se describe por H. Otomasu et al., *Yakugaku Zasshi*, 90(11), 1970, 1391-1395.

**Ejemplo 26**



El compuesto se prepara como se describe por I.N. Goncharov et al., Zhurnal Obshchei Khimii 32, 1962, 3332-3339.

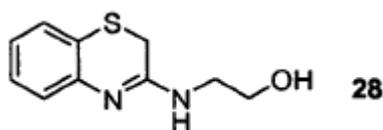
**Ejemplo 27**



5

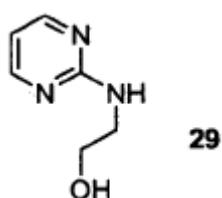
El compuesto se prepara como se describe por R.N. Castle et al., J. Heterocycl. Chem., 3(3), 1966, 381-383.

**Ejemplo 28**



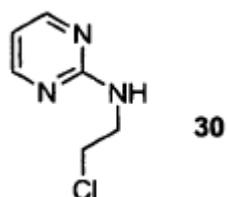
El compuesto se prepara como se describe por K. Bhandari et al., Indian. J. Chem., Sect. B, 17B(2), 1979, 107-110.

10 **Ejemplo 29**

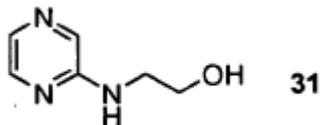


El compuesto se prepara como se describe por J.N. Singh et al., J. Indian Chem. Soc., 40, 1963, 195-198.

**Ejemplo 30**



15 El compuesto se prepara como se describe por J.N. Singh et al., J. Indian Chem. Soc. 43(5), 1966, 308-310.

**Ejemplo 31**

El compuesto se prepara como se describe por G. Cignarella et al., J. Med. Chem. 8(3), 1965, 326-331.

**Ejemplos de aplicación**

- 5 Se utiliza una formulación de recubrimiento en polvo que consiste de un poliéster ácido funcional y un polímero con funcionalidad epoxi que cura sin un catalizador a 200° C durante 20 minutos. La formulación de recubrimiento sólido se disuelve en 50% de sólidos en metil-iso-butil cetona para facilidad de aplicación. El catalizador de curado se agrega en cantidades que varían desde 0.5 hasta 1.5% en peso, con base en los sólidos. Los compuestos termolatentes se comparan con imidazol o compuesto 1 como una base de referencia. La formulación se aplica a un espesor húmedo de 10 250 mm utilizando una barra de alambre. El solvente se evapora a temperatura ambiente durante 30 minutos, y la formulación de recubrimiento se cura durante los tiempos indicados y a la temperatura especificada (véanse las tablas 2 a 4).

- 15 El progreso de curado se evalúa utilizando espectroscopia de reflexión total atenuada infrarroja (IR). El desvanecimiento del pico epoxi se puede atribuir a 899-921 cm<sup>-1</sup> en comparación con el pico de referencia estable a 814-841 cm<sup>-1</sup> que se utiliza para el cálculo de la conversión de los grupos epoxi.

Tabla 2: Comparación de curado con imidazol y compuesto 1

Base de referencia/ base activada	Cantidad [p. %]	Conversión a 5' 100° C [%]	Conversión a 15' 120 °C [%]
-	0	0	13
imidazol	0.5	26	100
1	0.5	13	98

- 20 La desviación de color o color amarillo, resp., En ΔE se determina según el sistema CIELAB. Se encuentra que en una conversión después de 15 min a 120° C ΔE de la composición que comprende 1 es 30% mayor que el valor correspondiente de la composición que comprende imidazol.

Tabla 3: Comparación de imidazol con bases termolatentes (compuestos 2, 3 y 7) a diferentes concentraciones, tiempos y temperaturas

Base de referencia/ base activada	Cantidad [p. %]	Conversión a 5' 130° C [%]	Conversión a 5' 150 °C [%]
Imidazol	0.5	35	100
2	0.5	26	97
3	1.0	22	94
3	1.5	23	100
7	1.0	14	95
7	1.5	29	93

## ES 2 400 633 T3

Tabla 4: Comparación de imidazol con base termolatente (compuesto 16) a diferentes temperaturas

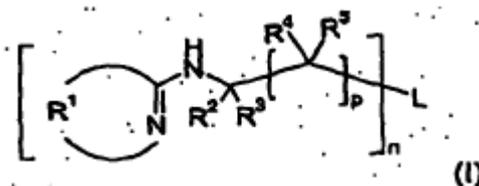
Base de referencia/ base activada	Cantidad [p. %]	Conversión a 5' 100° C [%]	Conversión a 5' 130° C [%]	Conversión a 5' 150 °C [%]	Conversión a 5' 180 °C [%]
Imidazol	1	53	74	100	100
<b>16</b>	1	0	0	20	100

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende

(A) un material orgánico que se puede polimerizar y entrecruzar con un catalizador básico o nucleófilo y

(B) un compuesto de la fórmula



5

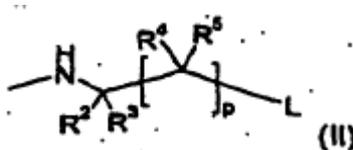
en donde

R<sup>1</sup> forma junto con el átomo de carbono y el nitrógeno, que se une a, un sistema de anillo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> mono- o policíclico, que puede contener adicionalmente uno o más heteroátomos de O, S y/o N y/o que es no sustituido o sustituido por

10 alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalqueno C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>; alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; alquino C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> que se sustituye por E y/o interrumpe por D; alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G;

15 halógeno; oxo; OH; SH; CN; NH<sub>2</sub>; NO<sub>2</sub>; COOH; NHR<sup>6</sup>; NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>; CONH<sub>2</sub>; CONR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>; COR<sup>11</sup>; C(O)OR<sup>12</sup>; SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>; SO<sub>3</sub>R<sup>14</sup>; SO<sub>2</sub>NHR<sup>15</sup>; SO<sub>2</sub>NR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>;

o dicho sistema de anillo se sustituye por uno o más grupos de la fórmula



20 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente uno del otro y en cada ocurrencia H; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>; cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por E; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; arilo C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; NHR<sup>18</sup>, NR<sup>18</sup>R<sup>20</sup>, COOH;

o R<sup>2</sup> y R<sup>9</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, o R<sup>2</sup> y forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de carbono, al que se unen, un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 12 átomos en el anillo en total;

25 o dos de R<sup>5</sup>, que se unen a átomos de carbono adyacentes, forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de carbono, al que se unen; un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 12 átomos en el anillo en total;

D es -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO<sub>2</sub>-; -O-; -NR<sup>21</sup>-; -SiR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>-; -POR<sup>24</sup>-; -CR<sup>25</sup>=CR<sup>28</sup>-; o -C≡C-; E es OR<sup>27</sup>; SR<sup>28</sup>; SOR<sup>29</sup>; SO<sub>2</sub>R<sup>30</sup>; NR<sup>31</sup>R<sup>32</sup>; COR<sup>33</sup>; COOR<sup>34</sup>; CONR<sup>35</sup>R<sup>36</sup>; PO(R<sup>37</sup>)<sub>2</sub>; Si(R<sup>38</sup>)<sub>3</sub>; CN; o halógeno; y

G es E o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>;

30 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup> y R<sup>38</sup> son independientemente uno del otro alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se interrumpe por -O-; C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>aril; C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>arilo, que se sustituye por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>;

35 o R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup>, R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> y R<sup>20</sup>, R<sup>31</sup> y R<sup>32</sup>; o R<sup>35</sup> y R<sup>36</sup> forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de nitrógeno, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total,

L es un grupo saliente de n valencias,

n es un entero de 1, 2, 3 o 4;

p es un entero de 1, 2, 3 o 4.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde,

5 si n es 1, L es halógeno, OH, OR<sup>40</sup>, SR<sup>40</sup>, OCOR<sup>40</sup>, OCOOR<sup>41</sup>, OCONR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, OCSNR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, OSO<sub>2</sub>W<sup>40</sup>, OSO<sub>3</sub>R<sup>40</sup>, NR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, S+R<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, X<sup>-</sup>, N+R<sup>42</sup>R<sup>43</sup>R<sup>44</sup>, X<sup>-</sup>, P<sup>+</sup>R<sup>42</sup>R<sup>43</sup>R<sup>44</sup>, X<sup>-</sup>, NHCOR<sup>40</sup>, N(COR<sup>45</sup>)<sub>2</sub>, NHSO<sub>2</sub>R<sup>40</sup>, NHSO<sub>3</sub>R<sup>40</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>40</sup>, OP(NR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>)<sub>2</sub>, OPO(NR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>)<sub>2</sub>, OP(OR<sup>40</sup>)<sub>2</sub>, OPO(OR<sup>40</sup>)<sub>2</sub>, OPO(R<sup>48</sup>)(OR<sup>47</sup>), OSi(R<sup>40</sup>)<sub>3</sub>;

10 en donde R<sup>40</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup>, R<sup>44</sup>, R<sup>45</sup>, R<sup>46</sup> y R<sup>47</sup> son independientemente uno del otro H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>heteroarul, que se sustituye por G;

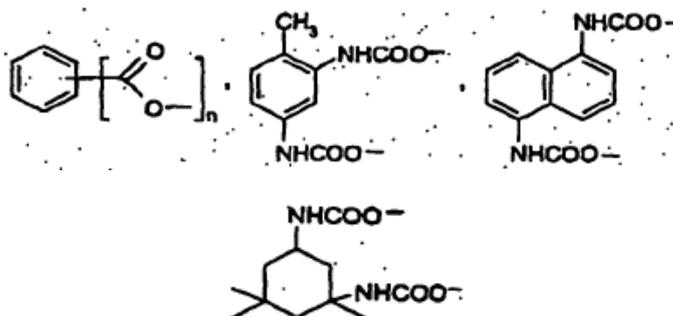
o R<sup>42</sup> y R<sup>43</sup> forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de nitrógeno, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total;

15 o dos de R<sup>45</sup> forman un grupo de puente completando, junto con el grupo -OC-N-CO-, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total;

R<sup>41</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G;

20 X<sup>-</sup> es haluro, hidróxido, sulfonato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, sulfonato de arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, R<sup>48</sup>COO<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> o 1/2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, en donde R<sup>48</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por E y/o interrumpe por D;

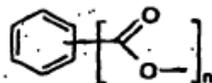
arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; si n es 2, L es -OCO-O-



25

-OSO<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, -OCO-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COO<sup>-</sup>, -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, -OCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>, en donde

q es 0 o un entero de 1 a 10; o si n es 3 o 4, L es



30

3. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>6</sup> son independientemente uno del otro H; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G;

heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; -alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>; NHR<sup>6</sup>, NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, en donde R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son independientemente uno del otro alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, que se sustituye por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>;

o  $R^7$  y  $R^8$  forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de nitrógeno, al que se unen un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total;

o  $R^2$  y  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$ , o y  $R^4$  forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de carbono, al que se unen, un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total;

5 o dos de  $R^5$ , que se unen a átomos de carbono adyacentes, forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de carbono, al que se unen, un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total;

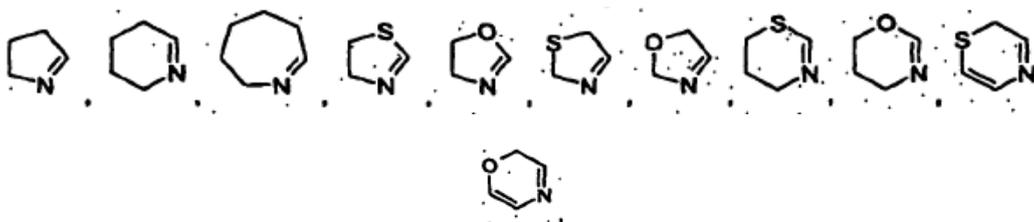
4. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en donde  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^6$  son independientemente uno del otro H o alquilo  $C_1-C_4$ , y

p es un entero de 1 o 2.

10 5. Una composición curable de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en donde

$R^1$  es un sistema de anillo mono o policíclico  $C_2-C_{20}$  seleccionado del grupo que consiste de imidazol, bencimidazol, tiazol, benzotiazol, pirazol, oxazol, benzoxazol, isoxazol, isotiazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,3,4-oxediazol, 1,3,4-tiadiazol, piridina, quinolina, isoquinolina, fenantridina, piridazina, pirimidina, pirazina, cinnolina, ftalazina, quinazolina, quinoxalina, quinazolinona, 1,3,5-triazina, 1,2,4,5-tetrazina, purina, xantina, hipoxantina, guanina, adenina, pteridina, pterina, 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina, 4,4'-bipiridina,

15



dicho sistema de anillo es no sustituido o sustituido por alquilo  $C_1-C_6$ ; cicloalquilo  $C_5-C_7$ ; arilo  $C_6-C_{12}$ ; arilo  $C_6-C_{18}$ , que se sustituye por G; heteroarilo  $C_1-C_{18}$ ; heteroarilo  $C_2-C_{18}$ ; que se sustituye por G; alcoxi  $C_1-C_8$ ; alcoxi  $C_1-C_8$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; aralquilo  $C_7-C_{18}$ ; aralquilo  $C_7-C_{11}$ , que se sustituye por G;

20

halógeno, OH, oxo, CN,  $NH_2$ ,  $NHR^6$ ,  $NR^7R^8$ ,  $CONH_2$ ,  $CONR^9R^{10}$ ,  $COR^{11}$ ,  $C(O)OR^{12}$ ,

en donde  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son independientemente uno del otro alquilo  $C_1-C_8$ ; alquilo  $C_1-C_8$ , que se interrumpe por -O-; arilo  $C_6-C_{12}$ ; arilo  $C_8-C_{12}$ , que se sustituye por alquilo  $C_1-C_8$  o alcoxi  $C_1-C_8$ ; aralquilo  $C_7-C_{11}$ ; aralquilo  $C_7-C_{11}$ , que se sustituye por G;

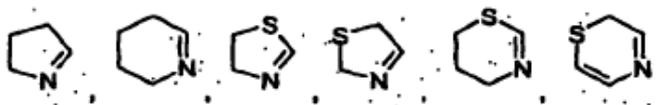
25 o  $R^7$  y  $R^8$  forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de nitrógeno, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total;

o dicho sistema de anillo se hibrida adicionalmente por uno o más anillos benceno.

6. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en donde

$R^1$  es un sistema de anillo mono- o policíclico  $C_1-C_{20}$  seleccionado del grupo que consiste de imidazol, bencimidazol, tiazol, benzotiazol, oxazol, benzoxazol, isotiazol, piridina, quinolina, isoquinolina, fenantridina, piridazina, pirimidina, pirazina, cinnolina, ftalazina, quinazolina, quinoxalina, 1,3,5-triazina, purina, 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina y 4,4'-bipiridina;

30



dicho sistema de anillo es no sustituido o sustituido por alquilo  $C_1-C_4$ ; fenilo; fenilo; que se sustituye por alquilo  $C_1-C_4$ , alcoxi  $C_1-C_4$  o halógeno; alcoxi  $C_1-C_4$ ; bencilo; fenetilo;

35

halógeno, OH,  $NH_2$ ,  $NHR^6$ ,  $NR^7R^8$ ,  $CONH_2$ ,  $CONR^9R^{10}$ ,  $COR^{11}$ ,  $C(O)OR^{12}$ ,

## ES 2 400 633 T3

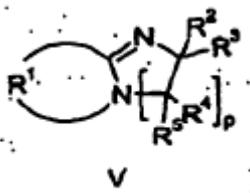
En donde R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son independientemente uno del otro alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; fenilo; bencilo; fenetilo;

o R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de nitrógeno, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 6 átomos en el anillo en total;

o dicho sistema de anillo se hibrida adicionalmente por uno o más anillos benceno.

- 5 7. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en donde n es 1 y L es halógeno, OH, OR<sup>40</sup>, SR<sup>40</sup>, OCOR<sup>40</sup>, OCOOR<sup>41</sup>, OCONR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, OCSNR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, NR<sup>42</sup>R<sup>43</sup>, en donde R<sup>40</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup> son independientemente uno del otro H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; fenilo; o bencilo.
8. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en donde el componente (A) es uno de los siguientes sistemas:
- 10 a) un copolímero de acrilato que tienen grupos secundarios de alcoxisilano o alcoxisiloxano,
- b) un sistema de dos componentes que comprende poliacrilato que contiene grupo hidroxilo, poliéster y un poliisocianato alifático o aromático
- c) un sistema de dos componentes que comprende un poliacrilato funcional y/o poliéster y un poliepóxido, donde el poliacrilato y/o el poliéster contienen grupos carboxilo o anhídrido;
- 15 d) un sistema de dos componentes que comprende poliacrilato que contiene el grupo hidroxilo modificado con flúor o modificado con silicona o poliéster y poliisocianato alifático o aromático;
- e) un sistema de dos componentes que comprende (poli)cetimina y poliisocianato alifático o aromático;
- f) un sistema de dos componentes que comprende una (poli)cetimina y una resina de acrilato insaturada o resina de acetoacetato o α-acrilamidometilglicolato de metilo;
- 20 h) un sistema de dos componentes que comprende una (poli)oxazolidina y poliacrilato que contiene grupos anhídridos, o una resina de acrilato insaturada o poliisocianato;
- i) un sistema de dos componentes que comprende un poliacrilatos} que contiene un grupo epoxi y poliacrilato que contiene grupo carboxilo o un ácido dicarboxílico,
- l) un polímero con base en éter de alil glicidilo;
- 25 m) un sistema de dos componentes que comprende un (poli)alcohol y un (poli)isocianato;
- n) un sistema de dos componentes que comprende un compuesto carbonilo etilénicamente insaturado α,β y un polímero que contienen grupos CH<sub>2</sub> activados.
9. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, en donde el componente (A) es una resina epoxi o una mezcla de diferentes resinas epoxi.
- 30 10. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 que comprende adicionalmente
- (C) un catalizador de curado diferente del componente (B) y
- (D) por lo menos un aditivo.
11. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, en donde el componente (B) está presente en una cantidad de 0.01 a 15% en peso, preferiblemente 0.1 a 10%, más preferiblemente 0.1 a 2% en peso, con base en el peso del componente (A).
- 35 12. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, en donde la composición curable es una composición de recubrimiento, preferiblemente una composición de recubrimiento en polvo, o una composición adhesiva.
13. Un recubrimiento o un artículo unido producido mediante curado de una composición curable de acuerdo con reivindicaciones 1 a 12.

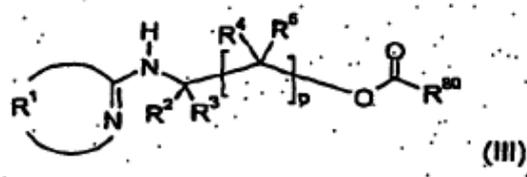
14. Un recubrimiento o un artículo unido que comprende compuestos de la fórmula (V)



en donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $p$  son como se define en la reivindicación 1, y un material orgánico polimerizado o entrecruzado.

5 15. Uso de un compuesto de la fórmula (I) como un catalizador de curado para polimerización catalizada por base inducida termicamente o reacciones de entrecruzamiento.

16. Un compuesto de la fórmula



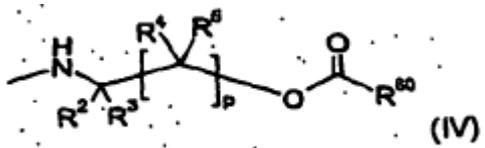
en donde

10  $R^1$  es un sistema de anillo  $C_2-C_{20}$ , ya sea su sistema de anillo monocíclico, que contiene hasta dos heteroátomos de S o N o un sistema de anillo policíclico, que contiene uno o más heteroátomos de S o N,

dicho sistema de anillo es no sustituido o sustituido por alquilo  $C_1-C_{18}$ , alquilo  $C_1-C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ ; cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; alqueno  $C_2-C_{18}$ ; alqueno  $C_2-C_{18}$ ; arilo  $C_6-C_{18}$ ; arilo  $C_6-C_{18}$ , que se sustituye por G; heteroarilo  $C_2-C_{18}$ ; heteroarilo  $C_2-C_{18}$ , que se sustituye por G; alcoxi  $C_1-C_{18}$ ; alcoxi  $C_1-C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; alquiltio  $C_1-C_{16}$ ; alquiltio  $C_1-C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; aralquilo  $C_7-C_{18}$ ; aralquilo  $C_7-C_{18}$ , que se sustituye por G;

halógeno; oxo; OH; SH; CN;  $NH_2$ ; ; COOH;  $NHR^8$ ;  $NR^7R^8$ ;  $CONH_2$ ;  $CONR^9R^{10}$ ;  $COR^{11}$ ;  $C(O)OR^{12}$ ;  $SO_2R^{13}$ ;  $SO_3R^{14}$ ;  $SO_2NHR^{18}$ ;  $SO_2NR^{16}R^{17}$ ;

o dicho sistema de anillo se sustituye por uno o más grupos de la fórmula



20

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  son independientemente uno del otro y cada  $R^4$  o  $R^5$  independientemente del otro  $R^4$  o  $R^5$  son H; alquilo  $C_1-C_{18}$ ; alquilo  $C_1-C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ ; cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , que se sustituye por E; arilo  $C_6-C_{12}$ ; arilo  $C_6-C_{18}$ ; que se sustituye por G; heteroarilo  $C_2-C_{18}$ ; heteroarilo  $C_2-C_{18}$ , que se sustituye por G;

25 alcoxi  $C_1-C_{18}$ ; alcoxi  $C_1-C_{18}$ , que se sustituye por E y/o interrumpe por D; aralquilo  $C_7-C_{18}$ ; aralquilo  $C_7-C_{18}$ , que se sustituye por G;  $NHR^{18}$ ,  $NR^{19}R^{20}$ , COOH;

o  $R^2$  y  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$ , o  $R^2$  y  $R^4$  forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de carbono, al que se unen, un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 12 átomos en el anillo en total;

30 o dos de  $R^5$ , que se unen a átomos de carbono adyacentes, forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de carbono, al que se unen, un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 12 átomos en el anillo en total;

D es  $-CO-$ ;  $-COO-$ ;  $-S-$ ;  $-SO-$ ;  $-SO_2-$ ;  $-O-$ ;  $-NR^{21}-$ ;  $-SiR^{22}R^{23}-$ ;  $-POR^{24}-$ ;  $-CR^{25}=CR^{26}-$ ; o  $-C=C-$ ;

## ES 2 400 633 T3

E es OR<sup>27</sup>; SR<sup>28</sup>; SOR<sup>29</sup>; SO<sub>2</sub>R<sup>30</sup>; NR<sup>31</sup>R<sup>32</sup>; COR<sup>33</sup>; COOR<sup>34</sup>; CONR<sup>35</sup>R<sup>36</sup>; PO(R<sup>37</sup>)<sub>2</sub>; Si(R<sup>38</sup>)<sub>3</sub>; CN; Cl, Br, o I; y

G es E o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>;

5 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup> y R<sup>38</sup> son independientemente uno del otro alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que se interrumpe por -O-; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>; aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, que se sustituye por G; heteroarilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>;

o R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup>, R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup>, R<sup>19</sup> y R<sup>20</sup>, R<sup>29</sup> y R<sup>30</sup>, o R<sup>33</sup> y R<sup>34</sup> forman un grupo de puente orgánico completando, junto con el átomo de nitrógeno, al que se unen, un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos en el anillo en total;

R<sup>80</sup> es alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, Oarilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, NHarilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, NHalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>;

10 p es un entero de 1 o 2

con la condición que, si p es 1 y el sistema de anillo es piridina o pirimidina, R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup> no es fenilo, o,

si p es 1 y el sistema de anillo es pirimidina, dicho anillo de pirimidina no es sustituido por halógeno.