

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 402**

51 Int. Cl.:

C07D 277/82 (2006.01)

C09B 29/045 (2006.01)

C08L 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2014 PCT/US2014/026289**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14151708**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014 E 14717336 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2970165**

54 Título: **Compuesto de tipo benzotiazol-2-ilazo-fenil como tinte, composiciones que incluyen el tinte y métodos de determinación del grado de curado de dichas composiciones**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361793001 P

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

18.01.2018

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)
3M Center, Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**WENDLAND, MICHAEL S.;
SCHULZ, MARK F.;
SHAFER, KATHLEEN S. y
GRIESGRABER, GEORGE W.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 650 402 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

Compuesto de tipo benzotiazol-2-ilazo-fenil como tinte, composiciones que incluyen el tinte y métodos de determinación del grado de curado de dichas composiciones

5

Antecedentes

La inclusión de un tinte en una composición de agente de curado o de catalizador puede ser útil, por ejemplo, cuando el agente de curado o el catalizador se debe mezclar con una resina curable antes de introducir y curar la resina. El tinte puede ser útil, por ejemplo, para indicar que el agente de curado o el catalizador está uniformemente mezclado con la resina curable. También se conocen formulaciones de peróxido y tinte en las que el color desaparece cuando se utiliza el peróxido para generar radicales durante el curado de una resina curable. Ver, por ejemplo, el documento de sol. de patente japonesa de Kokai, núm. SHO 59-120612, publicada el 21 de julio de 1984, y el documento de publicación de sol. de de patente estadounidense núm. 2006/0202158 (Chen y col.). Aunque hay muchas formas de determinar el grado de curado en sistemas curados, la mayor parte de los métodos requieren un muestreo y análisis posterior de dicha muestra utilizando una de entre numerosas técnicas (p. ej., espectroscopía, cromatografía, y mediciones reológicas). Dichos métodos requieren equipos y pueden requerir la interrupción de un proceso puesto que muchos de estos métodos no se pueden realizar mientras se está llevando a cabo un proceso de fabricación. Además, muchos de los métodos de análisis hacen necesario un usuario cualificado capaz de interpretar los resultados. Las formulaciones que incluyen un tinte y un catalizador o agente de curado en el que el color desaparece tras el curado proporcionan una indicación visual del curado, que no hace necesario el uso de equipos ni de una interpretación extensiva.

15

20

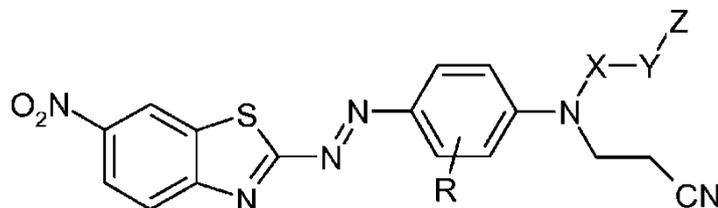
Sumario

La presente descripción proporciona un compuesto de tinte que se puede incorporar de forma covalente en una composición curada. En particular, el compuesto de tinte se puede incorporar en una composición que cura mediante polimerización por adición iniciada por radicales libres. La incorporación covalente del compuesto de tinte elimina la posibilidad de que los componentes de tinte afloren o salgan al sistema curado. Aunque para algunos compuestos, la modificación de la estructura de tinte puede alterar en gran medida las propiedades del tinte, hemos descubierto que para los compuestos descritos en la presente memoria, la incorporación covalente se puede efectuar sin destruir la capacidad del tinte de volverse incoloro tras el curado.

25

30

En un aspecto, la presente descripción proporciona un compuesto representado por la fórmula:



35

En esta fórmula, R es hidrógeno o alquilo; X es alquileo; Y es un enlace, éter, tioéter, amina, amida, éster, tioéster, carbonato, tiocarbonato, carbamato, tiocarbamato, urea, tiourea, alquileo, arilalquileo, alquilarileno, o arileno, en donde alquileo, arilalquileo, alquilarileno, y arileno son de forma opcional al menos uno de interrumpido o terminado por al menos uno de un éter, tioéter, amina, amida, éster, tioéster, carbonato, tiocarbonato, carbamato, tiocarbamato, urea, o tiourea; y Z es un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un estirenilo, o un alquencilo terminal que tiene al menos tres átomos de carbono.

40

En otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición que comprende el compuesto descrito en la presente memoria, un iniciador de radicales libres, y un diluyente.

45

En otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición que comprende un compuesto descrito en la presente memoria y una resina polimérica curable.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para determinar el grado de curado de una resina polimérica curable. El método incluye proporcionar una composición que comprende una resina polimérica curable, un iniciador de radicales libres, y un compuesto de la reivindicación 1 en una cantidad suficiente para proporcionar la composición con una primera absorbancia a una longitud de onda en un intervalo de 400 nanómetros a 700 nanómetros; y dejar que la composición se cure para proporcionar una composición curada, en donde la composición curada tiene una segunda absorbancia a una longitud de onda que es diferente de la primera absorbancia.

50

55

En esta solicitud:

Términos tales como “un(os)”, “el” y “los” no hacen únicamente referencia a una entidad individual, sino que también incluyen la clase general de la que se puede utilizar un ejemplo específico con fines ilustrativos. Los términos “un(os)”, “el” y “los” se utilizan indistintamente con el término “al menos uno”.

La expresión “comprende al menos uno de” seguida de una lista se refiere a uno cualquiera de los elementos de la lista y cualquier combinación de dos o más elementos de la lista. La expresión “al menos uno de” seguida de una lista se refiere a uno cualquiera de los elementos de la lista o cualquier combinación de dos o más elementos de la lista.

Los términos “curar” y “curable” se refieren a la unión de cadenas de polímero entre sí mediante enlaces químicos covalentes, generalmente mediante reticulación de moléculas o grupos, para formar un polímero reticulado. Por lo tanto, en esta descripción, los términos “curado” y “reticulado” se pueden utilizar de forma intercambiable. Un polímero curado o reticulado se caracteriza generalmente por su insolubilidad, pero se puede hinchar en presencia de un disolvente apropiado.

Se entenderá que el término “polímero o polimérico” incluye los polímeros, copolímeros (p. ej., polímeros formados usando dos o más monómeros diferentes), oligómeros o monómeros que pueden formar polímeros, y combinaciones de los mismos, así como polímeros, oligómeros, monómeros, o copolímeros que se pueden añadir.

“Grupo alquilo” y el prefijo “alq-” incluyen grupos de cadena tanto lineal como ramificada y grupos cíclicos. En algunas realizaciones, los grupos alquilo tienen hasta 30 carbonos (en algunas realizaciones, hasta 20, 15, 12, 10, 8, 7, 6, o 5 carbonos), salvo que se indique lo contrario. Los grupos cíclicos pueden ser monocíclicos o policíclicos y, en algunas realizaciones, tienen anillos de 3 a 10 átomos de carbono. Los grupos “alqueno” terminales tienen al menos 3 átomos de carbono.

“Alqueno” es la forma multivalente (p. ej., divalente o trivalente) de los grupos “alquilo” arriba definidos.

“Aralqueno” se refiere a un resto “alqueno” al que está unido un grupo arilo. “Alquilarileno” se refiere a un resto “arileno” al que está unido un grupo alquilo.

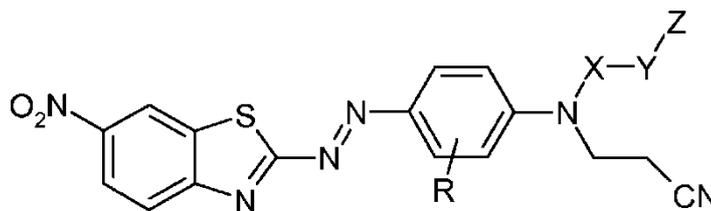
Los términos “arilo” y “arileno” en la presente memoria incluyen anillos o sistemas de anillos aromáticos, por ejemplo, que tienen 1, 2, o 3 anillos y opcionalmente que contienen al menos un heteroátomo (p. ej., O, S, o N) en el anillo, opcionalmente sustituido por hasta cinco sustituyentes, incluidos uno o más grupos alquilo que tienen hasta 4 átomos de carbono (p. ej., metilo o etilo), alcoxi que tiene hasta 4 átomos de carbono, grupos haluro (es decir, fluoro, cloro, bromo o yodo), hidroxilo, o nitro. Ejemplos de grupos arilo incluyen fenilo, naftilo, bifenilo, fluorenilo, así como furilo, tienilo, piridilo, quinolinilo, isoquinolinilo, indolilo, isoindolilo, triazolilo, pirrolilo, tetrazolilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo, y tiazolilo.

Estireno sustituido incluye alquilo, alqueno, alcoxi, y estireno sustituido con halógeno.

Todos los intervalos numéricos incluyen sus extremos y valores no integrales entre los extremos salvo que se indique lo contrario.

Descripción detallada

En algunas realizaciones, el tinte se representa mediante la fórmula:



I.

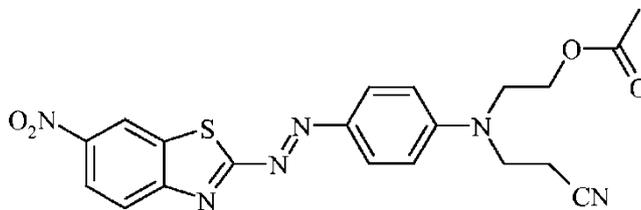
En la fórmula I, R es hidrógeno o alquilo. En algunas realizaciones, R es hidrógeno o alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono (p. ej., metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, o sec-butilo). En algunas realizaciones, R es hidrógeno.

En la fórmula I, X es alquileno, en algunas realizaciones, que tiene de 1 a 6 o de 2 a 6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, X es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

En la fórmula I, Y es un enlace, éter (es decir, $-\text{O}-$), tioéter (es decir, $-\text{S}-$), amina (es decir, $-\text{NR}^1-$), amida (es decir, $-\text{N}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{O})-$ o $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$), éster (es decir, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ o $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$), tioéster (es decir, $-\text{S}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{S})-$, $-\text{C}(\text{S})-\text{O}-$), carbonato (es decir, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$), tiocarbonato (es decir, $-\text{S}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ o $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$), carbamato (es decir, $-\text{R}^1\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ o $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$), tiocarbamato (es decir, $-\text{N}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$ o $-\text{S}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$), urea (es decir, $-\text{R}^1\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$), tiourea (es decir, $-\text{R}^1\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{N}(\text{R}^1)-$), alquileno, arilalquileno, alquilarileno, o arileno, en donde alquileno, arilalquileno, alquilarileno, y arileno son opcionalmente al menos uno de interrumpido o terminado por al menos uno de un éter (es decir, $-\text{O}-$), tioéter (es decir, $-\text{S}-$), amina (es decir, $-\text{NR}^1-$), amida (es decir, $-\text{N}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{O})-$ o $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$), éster (es decir, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ o $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$), tioéster (es decir, $-\text{S}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{S})-$, $-\text{C}(\text{S})-\text{O}-$), carbonato (es decir, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$), tiocarbonato (es decir, $-\text{S}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ o $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$), carbamato (es decir, $-\text{R}^1\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ o $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$), tiocarbamato (es decir, $-\text{N}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$ o $-\text{S}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$), urea (es decir, $-\text{R}^1\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$), o tiourea (es decir, $-\text{R}^1\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{N}(\text{R}^1)-$). En cualquiera de dichos grupos que incluyen un R^1 , R^1 es hidrógeno, alquilo, arilo, arilalquilenilo, o alquilarileno. En algunas realizaciones, R^1 es hidrógeno o alquilo, por ejemplo, de 1 a 4 átomos de carbono (p. ej., metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, o sec-butilo). En algunas realizaciones, R^1 es metilo o hidrógeno. La expresión "interrumpido por al menos un grupo funcional" quiere decir con una parte del grupo alquileno, arilalquilenilo, o alquilarileno a cada lado del grupo funcional. Un ejemplo de un alquileno interrumpido por un éter es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. La expresión "terminado" por al menos un grupo funcional se refiere a un grupo funcional unido a un extremo u otro del grupo alquileno, arilalquilenilo, alquilarileno, o arileno. El grupo funcional terminal puede estar unido a X o a Z. En algunas realizaciones, el grupo funcional terminal es un $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^1-$ unido a X. En algunas realizaciones Y es un enlace, $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^1-$, o alquileno, de forma opcional al menos uno interrumpido o terminado por al menos un éter, éster, carbonato, o carbamato. En algunas realizaciones, Y es un enlace. Debería entenderse que cuando Y es un enlace, Z está directamente unido a X. En otras palabras, Y está ausente en la fórmula I. En algunas realizaciones, Y es $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$. En algunas realizaciones, Y es alquileno, de forma opcional al menos uno interrumpido o terminado por al menos un éter o éster. En estas realizaciones, Y puede ser, por ejemplo, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$.

En la fórmula I, Z es un grupo polimerizable. Es de forma típica un grupo que puede experimentar polimerización mediante adición iniciada por radicales libres. Z puede ser, por ejemplo, un grupo acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un estirenilo, o un alqueno terminal que tiene al menos tres átomos de carbono (p. ej., alilo). En algunas realizaciones, Z es acrilato, metacrilato, o estirenilo. En algunas realizaciones, Z es acrilato o metacrilato.

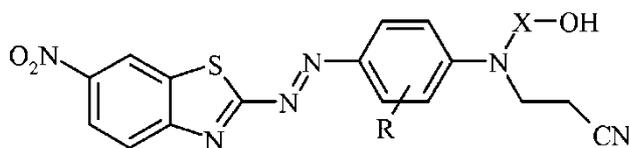
Los compuestos de la fórmula I se pueden preparar, por ejemplo, partiendo de un éster representado por la fórmula X,



X,

comercializado, por ejemplo, por Winchem Industrial Co. Ltd, China, y China Langchem Inc., China como "DISPERSE RED 177". Este compuesto se puede hidrolizar mediante condiciones de saponificación conocidas para proporcionar el compuesto de tipo hidroxilo, representado a continuación con la fórmula XI. De forma alternativa, los compuestos de la fórmula I se pueden preparar tratando 2-amino-6-nitrobenzotiazol comercial con solución de ácido nitrosilsulfúrico preparado *in situ* a partir de nitrito sódico en ácido sulfúrico concentrado según el método descrito en Cojocariu, C., y col. *J. Mater. Chem.*, 2004, vol. 14, pág. 2909-2916. La reacción se puede llevar a cabo cómodamente en una mezcla de ácido dicloroacético y ácido acético glacial después de enfriar a una temperatura inferior a la temperatura ambiente. La sal sulfato de diazonio resultante se puede acoplar con N-(2-cianoetil)-N-(2-hidroxietil)anilina. Otras N-(2-cianoetil)-N-(2-hidroxialquil)-anilinas alquilsustituidas que se pueden preparar mediante métodos conocidos pueden ser también útiles en la reacción de acoplamiento.

Los compuestos resultantes de la fórmula XI:



XI,

en la que X y R se definen como en una cualquiera de las realizaciones arriba descritas, se pueden convertir en compuestos según la fórmula I utilizando diversos métodos de síntesis conocidos. Por ejemplo, el grupo hidroxilo del compuesto de la fórmula XI se puede convertir en un acrilato o un metacrilato utilizando cloruro de acrililo o cloruro de metacrililo, respectivamente, en presencia de una base para proporcionar un compuesto de fórmula I en la que Y es un enlace, y X es un grupo acrilato o metacrilato. También pueden ser útiles otros métodos de esterificación que utilizan ácido acrílico, ácido metacrílico, o equivalentes de los mismos. El grupo hidroxilo del compuesto de fórmula XI se puede hacer reaccionar también con un ácido vinilbenzoico sustituido o no sustituido o con un equivalente del mismo en condiciones de reacción de Mitsunobu para proporcionar un compuesto en el que Y es -O-C(O)- y Z es un estireno o estireno sustituido. El acoplamiento de Mitsunobu se lleva a cabo cómodamente en presencia de trifenilfosfina y azodicarboxilato de diisopropilo o azodicarboxilato de dietilo en un disolvente adecuado. El grupo hidroxilo en el compuesto de fórmula XI se puede hacer reaccionar también con una azlactona vinilsustituida para proporcionar un compuesto de fórmula I en el que Y es -O-C(O)-alquilen-, y Z es un grupo acrilamida. La reacción se puede llevar a cabo cómodamente en presencia de una amina impedida. Los compuestos de fórmula XI se pueden tratar también con acrilatos o metacrilatos de isocianatoalquilo o isocianato de alilo para proporcionar compuestos de fórmula I en los que Y es un -O-C(O)-NR¹- o un -O-C(O)-NR¹-alquilen-, y Z es un acrilato, metacrilato, o un grupo alqueno terminal. Dichas reacciones se pueden efectuar en presencia de compuestos de estaño (p. ej., dilaurato de dibutilestaño) a temperatura ambiente. El grupo hidroxilo se puede convertir también en una amina o tiol utilizando manipulación de grupo funcional estándar. Las aminas o mercaptanos resultantes se pueden hacer reaccionar con ácidos carboxílicos y equivalentes de los mismos, azlactonas, e isocianatos utilizando reacciones químicas para proporcionar diversos grupos Y y Z en los compuestos de fórmula I. En los ejemplos siguientes se pueden encontrar otros métodos de preparación de compuestos de fórmula I.

Los compuestos de fórmula I son útiles en composiciones, por ejemplo, incluido un iniciador de radicales libres. Puede ser útil cualquier iniciador de radicales libres. En algunas realizaciones, el iniciador de radicales libres es un peróxido orgánico. Ejemplos de peróxidos orgánicos útiles incluyen hidroperóxidos (p. ej., cumeno, hidroperóxido de *terc*-butilo o *terc*-amilo), peróxidos de dialquilo (p. ej., di-*terc*-butilperóxido, dicumilperóxido, o peróxido de ciclohexilo), peroxiésteres (p. ej., perbenzoato de *terc*-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de *terc*-butilo, monoperoximaleato de *terc*-butilo, o peroxifalato de di-*terc*-butilo), y diacilperóxidos (p. ej., peróxido de benzoilo o peróxido de laurilo). Otros ejemplos de peróxidos orgánicos útiles incluyen peroxicarbonatos (p. ej., 2-etilhexilcarbonato de *terc*-butilperoxilo, isopropilcarbonato de *terc*-butilperoxilo, o peroxidicarbonato de di(4-*terc*-butilciclohexilo) y peróxidos de cetona (p. ej., peróxido de metiletilcetona, 1,1-di(*terc*-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, y peróxido de ciclohexanona). El peróxido orgánico se puede seleccionar, por ejemplo, en función de la temperatura deseada para el uso del peróxido orgánico y la compatibilidad con una resina polimérica curable que se desee curar.

El iniciador de radicales libres puede ser también un fotoiniciador. Los ejemplos de los fotoiniciadores útiles incluyen éteres de benzoína (por ejemplo, benzoína metil éter o benzoína butil éter); derivados de acetofenona (por ejemplo, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona o 2,2-dietoxiacetofenona); 1-hidroxiciclohexil fenil cetona; y derivados de óxido de acilfosfina y derivados de acilfosfina (p. ej., óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de difenil-2,4,6-trimetilbenzoilfosfina, óxido de isopropoxifenil-2,4,6-trimetilbenzoilfosfina, o dimetil pivaloilfosfonato). Muchos fotoiniciadores son comercializados, por ejemplo, por BASF con la designación comercial "IRGACURE". El fotoiniciador se puede seleccionar, por ejemplo, en función de la longitud de onda deseada para el curado y la compatibilidad con una resina polimérica curable que se desee curar.

Por comodidad de uso, las composiciones que incluyen el compuesto de fórmula I y el iniciador de radicales libres pueden también incluir un diluyente. El diluyente puede ser un plastificante, alcoholes minerales, agua, o un disolvente capaz de disolver el compuesto de fórmula I (p. ej., *N*-metil-2-pirrolidona, tetrahidrofurano, o acetato de etilo). El compuesto de fórmula I es adecuado para la adición a pastas de peróxido comerciales. Por ejemplo, las pastas formadas por peróxido de benzoilo, peróxidos de cetona (p. ej., peróxido de metiletilcetona), hidroperóxidos (p. ej., hidroperóxido de cumeno), peroxiésteres (p. ej., peroxi-2-etilhexanoato de *t*-butilo), y diperoxiciales son todas comercializadas, y se puede añadir un compuesto de fórmula I a dichas pastas para proporcionar una composición de curado coloreada.

Las composiciones según algunas de las realizaciones de la presente descripción incluyen una resina polimérica curable. Las composiciones que incluyen una resina polimérica curable se pueden combinar con un compuesto de fórmula I o una composición que incluye un compuesto de fórmula I y un iniciador de radicales libres como se

describe en cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas de dichas composiciones. Los ejemplos de resina polimérica curable útil incluyen acrílicos, epóxidos, uretanos, siliconas, ésteres vinílicos, poliésteres, y combinaciones de los mismos. Como entendería un experto en la técnica, un éster vinílico es una resina producida mediante la esterificación de una resina epoxi con un ácido monocarboxílico insaturado. La resina polimérica curable puede incluir uno o más materiales poliméricos no reactivos, según se desee, para una aplicación determinada.

En algunas realizaciones, las composiciones según la presente descripción en cualquiera de las realizaciones descritas previamente y a continuación en la presente memoria incluyen el compuesto de fórmula I en una cantidad del 0,1 por ciento al 0,0001 por ciento en peso, con respecto al peso total de la resina polimérica curable y cualquier monómero presente en la composición. En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula I se incluye en la composición en una cantidad del 0,05 por ciento al 0,0005 por ciento, del 0,04 por ciento al 0,001 por ciento, o del 0,02 por ciento al 0,001 por ciento en peso, con respecto al peso total de la resina polimérica curable y cualquier otro monómero presente en la composición.

Una aplicación de composiciones según la presente descripción que incluyen resinas poliméricas curables son materiales curables de reparación de carrocerías o carcasas útiles en la reparación de vehículos dañados y otro tipo de equipos (p. ej., coches, camiones, embarcaciones, palas de molinos de viento, aeronaves, vehículos recreativos, bañeras, recipientes de almacenamiento, y tuberías). Materiales curables de reparación de carrocerías o carcasas pueden incluir dos componentes reactivos (p. ej., una resina polimérica curable y un catalizador o iniciador) que se mezclan para formar el material curable de reparación de carrocerías o carcasas. La relación volumétrica de los componentes reactivos puede estar en el intervalo de, p. ej., 1:1 o superior (siendo superior, p. ej., 2:1, 3:1, etc.) para los compuestos de epoxi o de uretano o puede ser 20:1 o superior, o 25:1 o superior, o 30:1 o superior para poliésteres no saturados con un catalizador de peróxido como iniciador. Los materiales curables de reparación de carrocerías o carcasas pueden incluir aditivos para mejorar la adhesión del material curable para carrocerías o carcasas para superficies de reparación habituales (p. ej., aluminio, acero galvanizado, recubrimiento electrostático, imprimaciones y pinturas). Los aditivos que favorecen la adhesión pueden tener, por ejemplo, funcionalidad anhídrido, funcionalidad silano, o funcionalidad amino o pueden estar o pueden no estar incorporados covalentemente a la resina base.

En algunas realizaciones, la resina polimérica curable es una resina de tipo poliéster insaturada. Las resinas de tipo poliéster insaturadas incluyen un poliéster formado generalmente mediante una reacción de policondensación de un ácido dicarboxílico insaturado (p. ej., ácido maleico o ácido fumárico) con un compuesto de tipo dihidroxí (p. ej., un glicol) o diamina. También se pueden incluir ácidos dicarboxílicos saturados o equivalentes (p. ej., anhídrido ftálico). En algunas realizaciones, la resina polimérica curable incluye además al menos uno de monómero de estireno, un monómero de estireno sustituido (p. ej., alfa-metil estireno, p-metil estireno, o divinilbenceno), un monómero de acrilato, un monómero de metacrilato, o cualquier compuesto que se pueda copolimerizar con la resina de tipo poliéster insaturada. Se describen composiciones basadas en poliéster insaturado curables ilustrativas en las patentes US-6.063.864 (Mathur y col.); US-5.456.947 (Parish y col.); US-4.980.414 (Naton); US-5.028.456 (Naton); y US-5.373.036 (Parish y col.). Se describen otras composiciones basadas en poliéster insaturado curables ilustrativas en la publicación de solicitud de patente estadounidense núm. WO 95/19379 (Ruggeberg).

Las composiciones de carga de carrocería o carcasa incluyen de forma típica también una carga. En algunas realizaciones, la composición según la presente descripción incluye al menos una de entre microesferas de cerámica, microesferas de polímero, sílice, elementos de cerámica huecos, elementos poliméricos huecos, alúmina, circonia, mica, dolomita, woolastonita, fibras, talco, carbonato cálcico, metaborato de sodio, o arcilla. Dichas cargas, solas o en combinación, pueden estar presentes en una carga de carrocería o carcasa en un intervalo del 10 por ciento en peso al 70 por ciento en peso, en algunas realizaciones, del 20 por ciento en peso al 60 por ciento en peso o del 40 por ciento en peso al 60 por ciento en peso, con respecto al peso total de la composición de carga de carrocería o de carcasa. La sílice, la alúmina y la circonia, por ejemplo, pueden ser de cualquier tamaño deseado, incluidas partículas que tienen un tamaño medio superior a 1 micrómetro, entre 100 nanómetros y 1 micrómetro, e inferior a 100 micrómetros. La sílice puede incluir nanosílice y sílice de pirólisis amorfa, por ejemplo. El término "cerámica" se refiere a vidrios, cerámicas cristalinas, vitrocerámicas, y combinaciones de los mismos. Los elementos de cerámica hueca pueden incluir esferas y esferoides huecos. Ejemplos de materiales comerciales adecuados para usar como elementos cerámicos huecos incluyen burbujas de vidrio comercializadas por 3M Company, Saint Paul, Minnesota, como "3M GLASS BUBBLES" en sus grados K1, K15, K20, K25, K37, K46, S15, S22, S32, S35, S38, S38HS, S38XHS, S42HS, S42XHS, S60, S60HS, iM30K, iM16K, XLD3000, XLD6000, y G-65, y cualquiera de la serie HGS de "3M GLASS BUBBLES"; burbujas de vidrio comercializadas por Potters Industries, Carlstadt, N.J., con las designaciones comerciales "Q-CEL HOLLOW SPHERES" (p. ej., sus grados 30, 6014, 6019, 6028, 6036, 6042, 6048, 5019, 5023, y 5028); y partículas de vidrio huecas comercializadas por Silbrico Corp., Hodgkins, IL con la designación comercial "SIL-CELL" (p. ej., sus grados SIL 35/34, SIL-32, SIL-42, y SIL-43). Los elementos cerámicos huecos pueden obtenerse también a partir de cerámicas tales como alfa-alúmina, circonia y silicatos de alúmina. En determinadas realizaciones, los elementos cerámicos huecos discretos son microesferas de aluminosilicato extraídas de ceniza de carburante pulverizado recogido de centrales térmicas de carbón (es decir, cenosferas). Cenosferas útiles incluyen las comercializadas por Sphere One, Inc., Chattanooga, TN, con la designación comercial "EXTENDOSPHERES HOLLOW SPHERES" (p. ej., los grados SG, MG, CG, TG, HA, SLG, SL-150, 300/600, 350 y FM-1). Otros esferoides cerámicos, huecos, útiles incluyen esferas huecas de cerámica de sílice-alúmina con paredes gruesas comercializadas por Valentine Chemicals de Lockport,

Luisiana, como ZEEOSPHERES CERAMIC MICROSPHERES en sus grados N-200, N-200PC, N-400, N-600, N-800, N1000, y N1200. Los elementos cerámicos huecos pueden tener una variedad de tamaños útiles, pero tienen de forma típica una dimensión máxima, o diámetro promedio, inferior a 10 milímetros (mm), de forma típica inferior a un mm. En algunas realizaciones, los elementos cerámicos huecos tienen una dimensión hueca en un intervalo de 0,1 micrómetros a un mm, de un micrómetro a 500 micrómetros, de un micrómetro a 300 micrómetros, o incluso de un micrómetro a 100 micrómetros. El tamaño de partículas medio de los elementos cerámicos, huecos puede ser, por ejemplo, en un intervalo de 5 a 250 micrómetros (en algunas realizaciones de 10 a 110 micrómetros, de 10 a 70 micrómetros, o incluso de 20 a 40 micrómetros). En la presente memoria, el término tamaño se considera equivalente a diámetro y altura, por ejemplo, de las burbujas de vidrio.

Para la reparación de un automóvil, por ejemplo, un técnico de forma típica mezcla los dos componentes reactivos y utiliza una escobilla para extender el compuesto reparador sobre la superficie del vehículo adaptándolo de forma general al contorno de la superficie. A medida que la resina polimérica curable reacciona con el agente de curado o iniciador, lo endurece hasta un estado en el que se le puede dar forma para adaptarlo al contorno que tenía el vehículo antes de sufrir daños. Durante este proceso de endurecimiento, el compuesto de carga de forma típica experimenta una transición desde un estado de material gelificado, blando, hasta un estado de material moderadamente duro cuya forma puede ser fácilmente modificada con un artículo abrasivo (p. ej., papel de lija) hasta un estado de material duro. En algunas realizaciones, el compuesto de carga es una resina de poliéster insaturada cargada que se mezcla con un peróxido para facilitar la reticulación a temperatura ambiente.

El proceso de reparación de abolladuras utilizando carga de carrocería o carcasa puede plantear dificultades. La carga de carrocería o carcasa de forma típica requiere el manejo durante una ventana de tiempo relativamente estrecha. El lijado prematuro de la carga de carrocería o carcasa antes de alcanzarse una cantidad de curado crítica hace que el papel de lija se obstruya, lo que reduce su eficacia, volviéndose rugosa la superficie de la carga, y produciéndose en ocasiones el pelado de la carga presente en la superficie del vehículo. Si se da esta situación, la carga de carrocería o carcasa de forma típica debe ser retirada parcialmente (habitualmente mediante lijado) para poder depositar y dar la forma adecuada a otra capa de carga de carrocería o carcasa. Si se espera demasiado antes de dar forma a la carga de carrocería o carcasa, se puede prolongar el tiempo requerido para reparar la abolladura, ya que la carga de carrocería o carcasa se endurece hasta un punto en que resulta difícil dar forma al material. En la actualidad, la mayor parte de los sistemas de carga de carrocería o carcasa se formulan para el curado hasta un buen estado de modificación de forma en relativamente poco tiempo (p. ej., de 4 a 12 minutos). La identificación del período de tiempo en el que el compuesto de carga ha experimentado una transición a un estado en el que es relativamente sencillo darle forma es importante para acelerar esa parte del proceso de reparación.

Otros procesos que pueden mejorarse reconociendo el grado de curado en una composición curable incluyen el curado de adhesivos médicos y adhesivos o composites dentales. En algunas de dichas realizaciones, la composición curable incluye un fotoiniciador. En algunas realizaciones, dichas composiciones incluyen acrilato, metacrilato, acrilamida, o monómeros de metacrilamida en combinación con metacrilato o acrilatos de uretano oligoméricos u otros oligómeros funcionales.

En composiciones que se curan fácilmente, las composiciones según la presente descripción proporcionan también la ventaja consistente en que pueden indicar cuando han sido expuestas a una luz de curado. En estos casos, la desaparición o mutación del color puede indicar que las composiciones se han expuesto a la luz de curado. El cambio de color en las composiciones descritas en la presente memoria indica que se han generado radicales libres, que permiten distinguir estas composiciones de las que experimentan fotoblanqueado. Esta característica puede ser ventajosa cuando se ha parado una línea de fabricación, por ejemplo, permitiendo que los operarios puedan diferenciar fácilmente composiciones expuestas y no expuestas.

En algunas realizaciones, las composiciones según la presente descripción incluyen un compuesto de fórmula I y uno o más monómeros (p. ej., monómeros de estireno, un estireno sustituido, acrilato, metacrilato, acrilamida, o metacrilamida). En algunas de dichas realizaciones, la composición además incluye un iniciador de radicales libres.

Los compuestos de la fórmula I según la presente descripción pueden ser útiles para indicar el grado de curado en las aplicaciones arriba descritas. Los compuestos de fórmula I cambian de color en presencia de radicales libres y, por lo tanto, son indicadores directos de curado dada la correlación de la concentración de radicales libres en el sistema. Los compuestos de fórmula I pueden tener un estado coloreado inicial y un estado final menos coloreado o incoloro, como se demuestra más adelante en los ejemplos. Para muchas aplicaciones, tales como aplicaciones de reparación de automóviles o aplicaciones dentales, es muy deseable un estado final incoloro o prácticamente incoloro. En la reparación de automóviles, un indicador de curado que retiene un color específico en su estado curado puede ocasionar problemas en la etapa de pintura. Además, los compuestos según la presente descripción se unen covalentemente a la resina polimérica curable y de forma ventajosa no salen del sistema curado a lo largo del tiempo.

Por tanto, la presente descripción también proporciona un método para determinar el grado de curado de una composición curable, incluidas cualquiera de las composiciones curables arriba descritas. En algunas realizaciones, el método incluye proporcionar una composición que comprende una resina polimérica curable, un

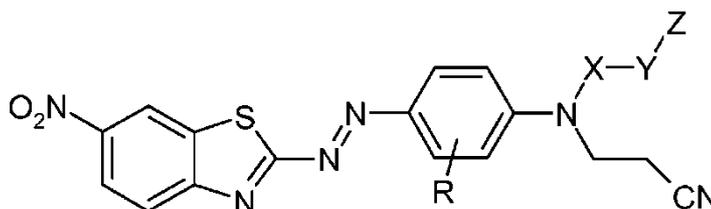
iniciador de radicales libres, y un compuesto de fórmula 1 en una cantidad suficiente para proporcionar la composición con una primera absorbancia a una longitud de onda en un intervalo de 400 nanómetros a 700 nanómetros. La longitud de onda puede estar comprendida en un intervalo, por ejemplo, de 450 nanómetros a 650 nanómetros, de forma típica en un intervalo de 500 nanómetros a 550 nanómetros. Dejando curar la composición o curando la composición se obtiene una composición curada que tiene una segunda absorbancia a una longitud de onda que es diferente de la primera absorbancia. En algunas realizaciones, la absorbancia a la longitud de onda seleccionada se disminuye en al menos el 20, 25, 30, 35, 40, 45, o 50 por ciento, o más. La absorbancia inicial y final se pueden medir, por ejemplo, utilizando un espectrómetro de UV/VIS o un colorímetro. Una composición que tiene una absorbancia a una longitud de onda en un intervalo de 400 nanómetros a 700 nanómetros sería percibida de forma típica por el ojo humano como una composición con un color determinado. En algunas realizaciones, un color en la composición ya no es visible en la composición curada. En dichas realizaciones, una diferencia entre la segunda absorbancia y la primera absorbancia es determinada visualmente. En algunas realizaciones, proporcionar la composición incluye mezclar la resina polimérica curable con un agente de curado que comprende el iniciador de radicales libres y el compuesto de fórmula I. El iniciador de radicales libres puede ser cualquiera de los arriba descritos, y el agente de curado puede incluir también cualquiera de los diluyentes arriba descritos. De forma ventajosa, se puede llevar a cabo el mezclado hasta que el color visible se haya dispersado de forma uniforme en la composición.

Las propiedades proporcionadas por los compuestos de fórmula I son inesperadas considerando que otros compuestos potenciales no se habían podido incorporar covalentemente en un sistema de resina curable manteniendo las propiedades de pérdida de color tras el curado. Por ejemplo, el tinte Sudán III azo-2-naftol se modificó colocando un grupo acrilato en el grupo hidroxilo del compuesto. La adición de Sudán III a carga de carrocería o carcasa 3M Premium (3M, número de componente 50597) con curado posterior mostró que el color rosa inicial desaparecía al cabo de unos 6 minutos. Sin embargo, cuando se convirtió Sudán III en un acrilato como se describe en el Ejemplo Ilustrativo A, no se observó pérdida del color inicial tras el curado. En ambos casos, la carga de carrocería o carcasa se curaba del mismo modo que cuando no había presente tinte. Se cree que el mecanismo mediante el cual el tinte se vuelve incoloro se interrumpió incorporando covalentemente el grupo polimerizable en el tinte.

En el Ejemplo Ilustrativo B se preparó también una solución de tinte de para-nitrofenilo acetilfuncional, 4-(4-nitrofenilazo)-N-(2-cianoetil)-N-(acetoxietil)anilina, similar a los compuestos preparados en la sol. de patente japonesa de Kokail, núm. SHO 59-120612, publicada el 21 de julio de 1984 y se evaluó en una composición de carga de carrocería o carcasa. Aunque la carga de carrocería o carcasa se curaba de forma adecuada, el cambio de color observado era muy escaso o no discernible.

Algunas realizaciones de la descripción

En una primera realización, la presente descripción proporciona un compuesto representado por la fórmula:



en donde

R es hidrógeno o alquilo;

X es alquileo;

Y es un enlace, éter, tioéter, amina, amida, éster, tioéster, carbonato, tiocarbonato, carbamato, tiocarbamato, urea, tiourea, alquileo, arilalquileo, alquilarileno, o arileno, en donde alquileo, arilalquileo, alquilarileno, y arileno son de forma opcional al menos uno de interrumpido o terminado por al menos uno de un éter, tioéter, amina, amida, éster, tioéster, carbonato, tiocarbonato, carbamato, tiocarbamato, urea, o tiourea; y

Z es un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un estirenilo, o un alqueno terminal que tiene al menos tres átomos de carbono.

En una segunda realización, la presente descripción proporciona el compuesto de la primera realización, en donde R es hidrógeno.

En una tercera realización, la presente descripción proporciona el compuesto de la primera o la segunda realización, en donde Z es acrilato, metacrilato o estirenilo.

En una cuarta realización, la presente descripción proporciona el compuesto de una cualquiera de las realizaciones primera a tercera, en donde Y es un enlace, -O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-NR¹-, o alquileo, de forma

opcional al menos uno interrumpido o terminado por al menos un éter, éster, carbonato, o carbamato, y en donde R^1 es hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilenilo, o arilalquilenilo.

5 En una quinta realización, la presente descripción proporciona el compuesto de una cualquiera de las realizaciones primera a cuarta, en donde Y es un enlace, $-O-C(O)-$, o alquileo, de forma opcional al menos uno interrumpido o terminado por al menos un éter o éster.

10 En una sexta realización, la presente descripción proporciona el compuesto de una cualquiera de las realizaciones primera a quinta, en donde $-X-Y-Z$ es $-CH_2CH_2-O-C(O)-CH=CH_2$, $-CH_2CH_2-O-C(O)-C(CH_3)=CH_2$, o $-CH_2CH_2-O-C(O)-C_6H_4-CH=CH_2$.

En una séptima realización, la presente descripción proporciona una composición que comprende el compuesto de una cualquiera de las realizaciones primera a sexta, un iniciador de radicales libres, y un diluyente.

15 En una octava realización, la presente descripción proporciona la composición de la séptima realización, en donde el iniciador de radicales libres es un peróxido orgánico.

20 En una novena realización, la presente descripción proporciona la composición de la séptima realización, en donde el iniciador de radicales libres es un fotoiniciador.

En una décima realización, la presente descripción proporciona la composición de una cualquiera de las realizaciones séptima a novena, que además comprende una resina polimérica curable.

25 En una undécima realización, la presente descripción proporciona una composición que comprende el compuesto de una cualquiera de las primera a sexta y al menos una resina polimérica curable o un monómero curable.

En una duodécima realización, la presente descripción proporciona la composición de la décima o undécima realización, en donde la resina polimérica curable es una resina de poliéster insaturado.

30 En una decimotercera realización, la presente descripción proporciona la composición de la décima o undécima realización, en donde la resina polimérica curable es una resina de éster vinílico.

35 En una decimocuarta realización, la presente descripción proporciona la composición de una de las realizaciones décima a decimotercera, que además comprende al menos un monómero de estireno, un monómero de estireno sustituido, un monómero de acrilato, un monómero de metacrilato, o un monómero de acrilamida o metacrilamida.

40 En una realización decimoquinta, la presente descripción proporciona la composición de una cualquiera de las realizaciones décima a decimocuarta, que además comprende al menos uno de microesferas de cerámica, microesferas de polímero, sílice, elementos de cerámica huecos, elementos poliméricos huecos, alúmina, circonia, mica, dolomita, woolastonita, fibras, talco, carbonato cálcico, metaborato sódico o arcilla.

45 En una decimosexta realización, la presente descripción proporciona un método de determinación del grado de curado de una resina polimérica curable o que indica el curado en una resina polimérica curable, comprendiendo el método:

50 proporcionar una composición que comprende una resina polimérica curable, un iniciador de radicales libres, y un compuesto de una cualquiera de las realizaciones primera a sexta en una cantidad suficiente para proporcionar la composición con una primera absorbancia a una longitud de onda en un intervalo de 400 nanómetros a 700 nanómetros; y dejar que la composición se cure para proporcionar una composición curada, en donde la composición curada tiene una segunda absorbancia a una longitud de onda que es diferente de la primera absorbancia.

En una decimoséptima realización, la presente descripción proporciona el método de la realización decimosexta, en donde la diferencia entre la primera absorbancia y la segunda absorbancia se determina visualmente.

55 En una decimooctava realización, la presente descripción proporciona el método de la realización decimosexta o decimoséptima, en donde proporcionar la composición comprende mezclar la resina polimérica curable con un agente de curado que comprende el iniciador de radicales libres y el compuesto.

60 En una decimonovena realización, la presente descripción proporciona el método de la realización decimosexta o decimoséptima, en donde proporcionar la composición comprende mezclar la resina polimérica curable y el compuesto y a continuación añadir el iniciador de radicales libres.

65 En una vigésima realización, la presente descripción proporciona el método de la realización decimooctava o decimonovena, en donde el mezclado se lleva a cabo hasta que la composición está uniformemente coloreada.

En una vigesimoprimera realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones decimosexta a vigésima, en donde la resina polimérica curable es una resina de poliéster insaturada o una resina de éster vinílico.

5 En una realización vigesimosegunda, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones decimosexta a vigesimoprimera, en donde la composición además comprende al menos un monómero de estireno, un monómero de estireno sustituido, un monómero de acrilato, un monómero de metacrilato, un monómero de acrilamida o un monómero de metacrilamida.

10 En una vigesimotercera realización, la presente descripción proporciona un método de determinación del grado de curado de una composición curable o que indica el curado en una composición curable, comprendiendo el método:

proporcionar una composición que comprende un monómero curable, un iniciador de radicales libres, y un compuesto de una cualquiera de las realizaciones primera a sexta en una cantidad suficiente para proporcionar la composición con una primera absorbancia a una longitud de onda en un intervalo de 400 nanómetros a 700 nanómetros; y

dejar que la composición se cure para proporcionar una composición curada, en donde la composición curada tiene una segunda absorbancia a una longitud de onda que es diferente de la primera absorbancia.

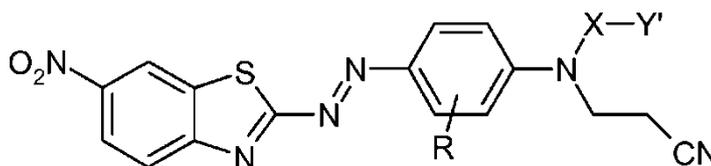
20 En una realización vigesimocuarta, la presente descripción proporciona el método de la realización vigesimotercera, en donde el monómero curable comprende al menos un monómero de estireno, un monómero de estireno sustituido, un monómero de acrilato, un monómero de metacrilato, un monómero de acrilamida o un monómero de metacrilamida.

25 En una realización vigesimoquinta, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones decimosexta a vigesimocuarta, en donde el iniciador de radicales libres es un peróxido orgánico.

30 En una realización vigesimosexta, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones decimosexta a vigesimoquinta, en donde el iniciador de radicales libres es un fotoiniciador.

35 En una realización vigesimoséptima, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones decimosexta a vigesimosexta, en donde la composición además comprende al menos una de microesferas de cerámica, microesferas de polímero, sílice, elementos de cerámica huecos, elementos poliméricos huecos, alúmina, circonia, mica, dolomita, woolastonita, fibras, talco, carbonato cálcico, metaborato sódico, o arcilla.

En una realización vigesimooctava, la presente descripción proporciona un compuesto representado por la fórmula:



40 en donde
R es hidrógeno o alquilo;
X es alquileo;
Y' es una amina o tiol.

45 Para mejorar la comprensión de esta descripción, se describen los siguientes ejemplos. Se entenderá que estos ejemplos son solamente ilustrativos y no se considerarán en ningún modo limitativos de esta descripción.

Ejemplos

50 Reactivos.

55 La vinil dimetilazlactona se obtuvo de IsoChem S.A.S., Evry, Francia. Todos los demás reactivos se obtuvieron, o son comercializados por proveedores de productos de química fina, tales como: Sigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouri; EMD Millipore Chemicals, Billerica, Massachusetts; Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts; J.T. Baker, Phillipsburg, New Jersey; BDH Merck Ltd., Poole, Dorset, Reino Unido, y Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, Massachusetts; o se pueden preparar mediante métodos conocidos. Salvo que se indique lo contrario, todas las relaciones son en peso.

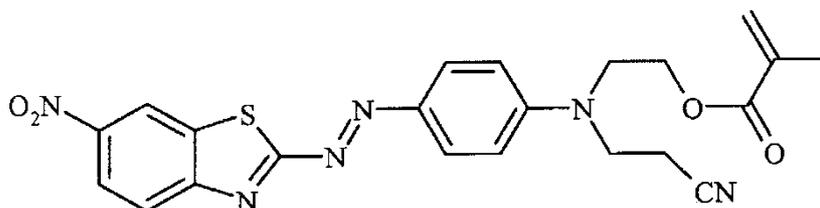
60 Se usan las siguientes abreviaturas para describir los ejemplos:

| | |
|-----------------------|-------------------------------------|
| °C: | grados centígrados |
| cm: | centímetro |
| CDCl ₃ : | cloroformo deuterado |
| d ₆ -DMSO: | dimetilsulfóxido deuterado |
| mg: | miligramo |
| mil: | 25,4 μm (10 ⁻³ pulgadas) |
| ml | mililitro |
| mm | milímetro |
| mmol | milimol |
| μl | microlitro |
| μmol | micromol |
| nm | nanómetro |
| NMR | resonancia magnética nuclear |
| Pa | Pascal |

Síntesis de 3-((2-hidroxi-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-propionitrilo: Se añadieron 5,00 gramos (25,6 mmol) de 2-amino-6-nitrobenzotiazol a 66 ml de una solución 5:1 (en volumen) de ácido dicloroacético:ácido acético glacial a un matraz de 250 ml y se disolvieron calentando a 50 °C durante 15 minutos. La solución se enfrió a 0 °C, se añadió a continuación lentamente, con agitación constante durante un período de 10 minutos, a un matraz de 250 ml que contenía una solución de 1,94 gramos (28,1 mmol) de nitrato sódico en 13 ml de ácido sulfúrico concentrado a 0 °C. Después de agitar durante otros 30 minutos, se añadió esta solución lentamente a un matraz de 250 ml que contenía una mezcla de 4,20 gramos (22,1 mmol) de *N*-(2-cianoetil)-*N*-(2-hidroxietil)anilina en 13 ml de ácido acético, también mantenido a 0 °C, y se agitó durante 1 hora. A continuación se neutralizó la mezcla de reacción mediante la adición de una solución acuosa saturada de carbonato sódico hasta que el pH de la mezcla de reacción era de aproximadamente 7, y se aisló el precipitado resultante mediante filtración al vacío. El precipitado se disolvió en 200 ml de cloruro de metileno, se secó a continuación haciéndolo pasar a través de un lecho de sulfato sódico anhidro, se filtró y se condensó en un evaporador rotatorio. El sólido resultante se purificó adicionalmente introduciéndolo en una columna de gel de sílice de 3 por 23, eluyendo a continuación con una solución de acetona:cloruro de metileno y modificando la relación de disolvente, en volumen, de forma gradual de 10:90 a 30:70. Se añadieron fracciones posteriores que contenían el compuesto puro, se condensaron a presión reducida y se secaron con un vacío de 40,0 Pa (0,3 mm de mercurio) a aproximadamente 21 °C obteniéndose 4,30 gramos de un sólido morado y posteriormente se confirmó mediante espectroscopía RMN que era 3-((2-hidroxi-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-propionitrilo [¹H NMR (500 MHz, d₆-DMSO) δ 9,07 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H), 8,32 (dd, *J* = 2,4, 8,9 Hz, 1H), 8,17 (d, *J* = 8,9 Hz, 1H), 7,91 (d, *J* = 9,4 Hz, 2H), 7,11 (d, *J* = 9,4 Hz, 2H), 4,99 (t, *J* = 5,1 Hz, 1H), 3,95 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H), 3,69 (m, 4H), 2,91 (t, *J* = 6,9 Hz, 2H)].

Ejemplo de compuesto 1.

Síntesis de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etiléster de ácido 2-metilacrílico:

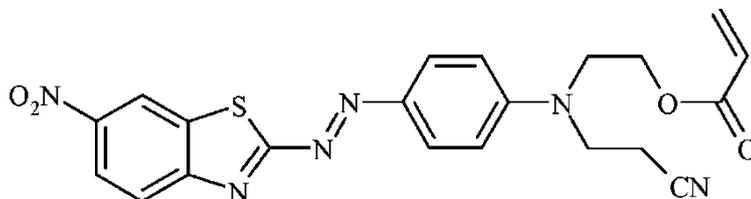


Se añadieron 0,29 ml (2,1 mmol) de trietilamina a un matraz de 50 ml que contenía una solución de 0,55 gramos (1,39 mmol) de 3-((2-hidroxi-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-propionitrilo en 20 ml de tetrahidrofurano a aproximadamente 21 °C, tras lo cual se enfrió a 0 °C. A continuación se añadieron 162 μl (1,67 mmol) de cloruro de metacrilato, se agitó la muestra a una presión de 0,1 MPa (una atmósfera) de nitrógeno durante 16 horas manteniéndose la temperatura a 0 °C. Se filtró la mezcla de reacción y el producto de filtración se condensó en un evaporador rotatorio. El material morado resultante se disolvió en cloroformo, se lavó dos veces con una solución saturada de carbonato sódico, se lavó dos veces con agua desionizada y se lavó una vez con una solución saturada de cloruro sódico. La parte orgánica se secó entonces haciéndola pasar a través de un lecho de sulfato sódico anhidro, se filtró y se condensó en un evaporador rotatorio. El sólido resultante se purificó adicionalmente cargándolo sobre una columna de gel de sílice de 3 por 23 cm, eluyendo a continuación con solución de *tert*-butiléter:cloruro de metileno, y modificando la relación de disolvente, en volumen, de forma gradual de 4:96 a 10:90. Se añadieron fracciones posteriores que contenían el compuesto puro, se condensaron a presión reducida y se secaron con un vacío de 40,0 Pa (0,3 mm de mercurio) a aproximadamente 21 °C obteniéndose 190 gramos de un sólido posteriormente identificado mediante espectroscopía RMN como 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etiléster del ácido 2-metilacrílico [¹H NMR (500 MHz,

CDCl_3) δ 8,84 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H), 8,40 (dd, $J = 2,3, 9,0$ Hz, 1H), 8,23 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H), 8,11 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H), 6,93 (d, $J = 9,4$ Hz, 2H), 6,15 (m, 1H), 5,68 (m, 1H), 4,49 (t, $J = 5,9$ Hz, 2H), 3,98 (m, 4H), 2,82 (t, $J = 6,9$ Hz, 2H), 1,99 (m, 3H)].

5 Ejemplo de compuesto 2.

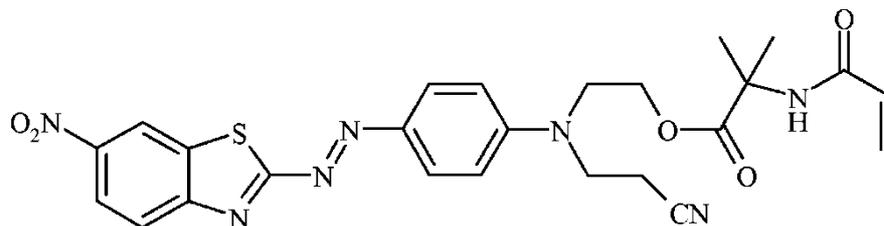
Síntesis de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster del ácido acrílico:



10 Se añadieron 422 μl (3,03 mmol) de trietilamina a un matraz de 100 ml que contenía una solución de 0,399 gramos (1,01 mmol) 3-((2-hidroxi-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-propionitrilo en 20 ml, *N,N*-dimetilformamida a aproximadamente 21 °C. Esta solución se agitó a una presión de 0,1 MPa (una atmósfera) de nitrógeno durante 10 minutos a aproximadamente 21 °C. A continuación se añadieron 195 μl (2,41 mmol) de cloruro de acrililo. El matraz se colocó en un baño de aceite, y se agitó la mezcla a una presión de 0,1 MPa (una atmósfera) de nitrógeno durante 18 horas mientras se mantenía la temperatura a aproximadamente 70 °C. A continuación se fraccionó la mezcla de reacción entre agua (aproximadamente 50 ml) y cloruro de metileno (aproximadamente 50 ml). Se alcalinizó la capa acuosa añadiendo 5 ml de una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico. A continuación se retiró la capa orgánica, y se extrajo dos veces más la capa acuosa con cloruro de metileno (aproximadamente 50 ml cada vez). Las capas orgánicas se mezclaron, se secaron haciéndolas pasar a través de un lecho de sulfato sódico anhidro, se filtraron y se condensaron en un evaporador rotatorio. El sólido resultante se purificó además introduciéndolo en una columna de gel de sílice de 4 por 30 cm, eluyendo con una solución de acetato de etilo:cloruro de metileno en una relación de aproximadamente 5:95 (en volumen). Se mezclaron fracciones posteriores que contenían el compuesto puro, se condensaron a presión reducida y se secaron con un vacío de 40,0 Pa (0,3 mm de mercurio) a aproximadamente 21 °C obteniéndose 280 gramos de un sólido morado posteriormente identificado mediante espectroscopía RMN como 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etiléster del ácido acrílico [^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8,78 (d, $J = 2,2$ Hz, 1H), 8,34 (dd, $J = 2,2, 8,9$ Hz, 1H), 8,17 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H), 8,06 (m, 2H), 6,86 (m, 2H), 6,42 (dd, $J = 1,2, 17,3$ Hz, 1H), 6,11 (dd, $J = 10,5, 17,3$ Hz, 1H), 5,89 (dd, $J = 1,2, 10,5$ Hz, 1H), 4,43 (t, $J = 5,8$ Hz, 2H), 3,91 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H), 3,90 (t, $J = 5,8$ Hz, 2H), 2,75 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H)].

Ejemplo de compuesto 3.

35 Síntesis de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etiléster del ácido 2-acriloilamino-2-metil-propiónico:



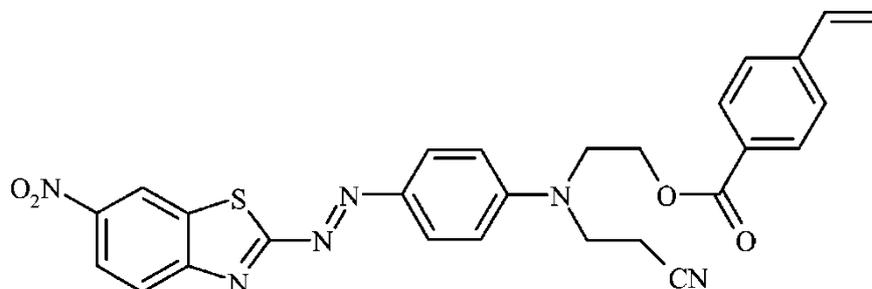
40 Se añadieron 540 μl (4,04 mmol) de vinil dimetilazlactona a un matraz de 100 ml que contenía una solución de 0,399 gramos (1,01 mmol) de 3-((2-hidroxi-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-propionitrilo en 30 ml de *N,N*-dimetilformamida a aproximadamente 21 °C. A continuación se añadieron 15 μl (101 μmol) de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. El matraz se agitó a una presión de 0,1 MPa (una atmósfera) de nitrógeno durante 18 horas a aproximadamente 21 °C. A continuación se fraccionó la mezcla de reacción entre agua (aproximadamente 50 ml) y cloruro de metileno (aproximadamente 50 ml). A continuación se retiró la capa orgánica, y se extrajo dos veces más la capa acuosa con cloruro de metileno (aproximadamente 50 ml cada vez). Se mezclaron las capas orgánicas, se secaron haciéndolas pasar a través de un lecho de sulfato sódico anhidro, se filtraron, se condensaron en un evaporador rotatorio, y se secaron con un vacío de 40,0 Pa (0,3 mm de mercurio) a aproximadamente 21 °C obteniéndose 465 gramos de un sólido posteriormente identificado mediante espectroscopía RMN como 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etiléster del ácido 2-acriloilamino-2-metil-propiónico [^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8,78 (d, $J = 2,2$ Hz, 1H), 8,35 (dd, $J = 2,2, 8,9$ Hz, 1H), 8,16 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H), 8,05 (m, 2H), 6,84 (m, 2H), 6,28 (dd, $J = 1,3, 17,0$ Hz, 1H), 6,06 (dd, $J = 10,8, 17,0$ Hz, 1H),

5,86 (s, 1H), 5,68 (dd, $J = 1,3, 10,8$ Hz, 1H), 4,41 (t, $J = 5,6$ Hz, 2H), 3,92 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H), 3,87 (t, $J = 5,6$ Hz, 2H), 2,75 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H), 1,53 (s, 6H)].

Ejemplo de compuesto 4.

5

Síntesis de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etiléster del ácido 4-vinil-benzoico:

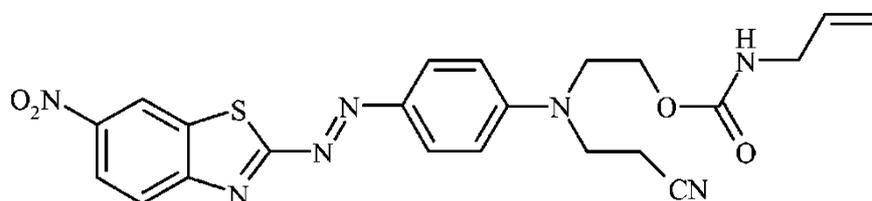


10 Se disolvieron 0,199 gramos (503 μ mol) de 3-((2-hidroxi-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-propionitrilo, 57,6 mg de (389 μ mol) ácido 4-vinilbenzoico y 0,229 gramos de trifetilfosfina en 10 ml de tetrahidrofurano en un matraz de 100 ml a aproximadamente 21 °C. Esta solución se enfrió a 0 °C colocando el matraz en un baño de hielo/agua. Se equipó el matraz con un embudo de adición que contenía una solución de 265 μ l (1,35 mmol) de azodicarboxilato de diisopropilo (DIAD) en 5 ml de tetrahidrofurano (THF). La solución de DIAD/THF se añadió gota a gota a la mezcla de reacción agitada a lo largo de un período de 30 minutos a 0,1 MPa (una atmósfera) de nitrógeno manteniéndose la temperatura a aproximadamente 0 °C. Cuando se completó la adición, se dejó calentar la mezcla de reacción a aproximadamente 21 °C. A continuación se agitó la mezcla de reacción a 0,1 MPa (una atmósfera) de nitrógeno durante 18 horas a aproximadamente 21 °C. La mezcla de reacción se condensó en un evaporador rotatorio. El material resultante se repartió entre agua (aproximadamente 50 ml) y cloruro de metileno (aproximadamente 50 ml). A continuación se retiró la capa orgánica, y se extrajo dos veces más la capa acuosa con cloruro de metileno (aproximadamente 50 ml cada vez). Las capas orgánicas se mezclaron, se secaron haciéndolas pasar a través de un lecho de sulfato sódico anhidro, se filtraron y se condensaron en un evaporador rotatorio. El sólido resultante se purificó además introduciéndolo en una columna de gel de sílice de 4 por 20 cm, eluyendo con una solución de acetato de etilo:cloruro de metileno en una relación de aproximadamente 5:95 (en volumen). Se mezclaron fracciones posteriores que contenían el compuesto puro, se condensaron a presión reducida y se secaron con un vacío de 40,0 Pa (0,3 mm de mercurio) a aproximadamente 21 °C obteniéndose 143 gramos de un sólido morado posteriormente identificado mediante espectroscopía RMN como 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster del ácido 4-vinilbenzoico [1 H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8,71 (d, $J = 2,2$ Hz, 1H), 8,29 (dd, $J = 2,2, 8,9$ Hz, 1H), 8,12 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H), 8,00 (m, 2H), 7,92 (m, 2H), 7,44 (m, 2H), 6,88 (m, 2H), 6,71 (dd, $J = 10,7, 17,6$ Hz, 1H), 5,85 (d, $J = 17,6$ Hz, 1H), 5,37 (d, $J = 10,7$ Hz, 1H), 4,57 (t, $J = 5,8$ Hz, 2H), 3,99 (t, $J = 5,8$ Hz, 2H), 3,93 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H), 2,77 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H)].

Ejemplo de compuesto 5.

35

Síntesis de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster del ácido alil-carbámico:



40 Se añadieron 180 μ l (2,04 mmol) de isocianato de alilo a un vial de 20 ml que contenía una solución de 0,200 gramos (505 mmol) de 3-((2-hidroxi-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-propionitrilo en 10 ml de *N,N*-dimetilformamida a aproximadamente 21 °C. A continuación se añadieron 30 μ l (505 μ mol) de dilaurato de dibutilestano. Se tapó el vial y se mezcló con un agitador mecánico modelo "WRIST ACTION SHAKER MODEL 75" de Burrell Scientific, Pittsburgh, Pensilvania, durante 18 horas a aproximadamente 21 °C. A continuación se repartió la mezcla de reacción entre agua (aproximadamente 50 ml) y cloruro de metileno (aproximadamente 50 ml). A continuación se retiró la capa orgánica, y se extrajo dos veces más la capa acuosa con cloruro de metileno (aproximadamente 50 ml cada vez). Se mezclaron las capas orgánicas, se secaron haciéndolas pasar a través de un lecho de sulfato sódico anhidro, se filtraron, se condensaron en un evaporador rotatorio, y se secaron con un vacío de 133,3 Pa (1,0 mm de mercurio) a aproximadamente 90 °C obteniéndose 260 gramos de un sólido que posteriormente se identificó mediante espectroscopía RMN como 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-

fenil]-amino}-etil éster del ácido alilcarbámico [^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8,68 (d, $J = 2,2$ Hz, 1H), 8,26 (dd, $J = 2,2, 9,0$ Hz, 1H), 8,09 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H), 7,89 (m, 2H), 6,81 (m, 2H), 5,78 (m, 1H), 5,14 (d, $J = 17,3$ Hz, 1H), 5,10 (d, $J = 10,2$ Hz, 1H), 4,94 (t, $J = 5,5$ Hz, 1H), 4,33 (t, $J = 5,6$ Hz, 2H), 3,86 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H), 3,83 (t, $J = 5,6$ Hz, 2H), 2,75 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H)].

5

Síntesis de 1-(4-fenilazo-fenilazo)-naftalen-2-il éster del ácido acrílico:

Se añadieron 320 μl (2,30 mmol) de trietilamina a un matraz de 100 ml que contenía una solución de 0,200 gramos de 1-(4-fenilazo-fenilazo)-naftalen-2-ol (1,01 mmol) en un volumen de 25 ml a aproximadamente 21 $^\circ\text{C}$. Esta solución se agitó a una presión de 0,1 MPa (una atmósfera) de nitrógeno durante 10 minutos a aproximadamente 21 $^\circ\text{C}$. A continuación se añadieron 200 μl (2,46 mmol) de cloruro de acrilóilo. El matraz se colocó en un baño de aceite y se agitó la mezcla a una presión de 0,1 MPa (una atmósfera) de nitrógeno durante 18 horas mientras se mantenía la temperatura a aproximadamente 55 $^\circ\text{C}$. A continuación se condensó la mezcla en un evaporador rotatorio. El material resultante se repartió a continuación entre agua (aproximadamente 50 ml) y cloruro de metileno (aproximadamente 50 ml). A continuación se retiró la capa orgánica, y se extrajo dos veces más la capa acuosa con cloruro de metileno (aproximadamente 50 ml cada vez). Las capas orgánicas se mezclaron, se secaron haciéndolas pasar a través de un lecho de sulfato sódico anhidro, se filtraron y se condensaron en un evaporador rotatorio. El sólido resultante se purificó adicionalmente cargándolo sobre una columna de gel de sílice de 3 por 40, eluyendo a continuación con solución de acetato de etilo:éter de petróleo, en donde la relación de disolventes, en volumen, se modificó de forma gradual de 0:100 a 20:80. Se mezclaron fracciones posteriores que contenían el compuesto puro, se condensaron a una presión reducida y a continuación se secaron con un vacío de 40,0 Pa (0,3 mm de mercurio) a aproximadamente 21 $^\circ\text{C}$ obteniéndose 96 mg de un sólido identificado posteriormente mediante espectroscopía de RMN como (4-fenilazo-fenilazo)-naftalen-2-il éster del ácido acrílico [^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8,74 (m, 1H), 8,06 (s, 4H), 7,97 (m, 3H), 7,93 (m, 1H), 7,62 (m, 6H), 7,36 (m, 1H), 6,64 (dd, $J = 1,2, 17,4$ Hz, 1H), 6,39 (dd, $J = 10,5, 17,4$ Hz, 1H), 6,08 (dd, $J = 1,2, 10,5$ Hz, 1H)].

25

Ejemplo de composición 1.

0,33 gramos de una solución 3 mg/ml de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster del ácido 2-metil-acrílico en *N*-metil-2-pirrolidona se mezclaron uniformemente con 2,0 gramos de una pasta blanca endurecedora de peróxido de benzoílo al 50 %, obtenida con el nombre comercial "BENOX B-50" de Syrgis Performance Initiators, Inc., Helena, Arkansas. A continuación se mezclaron uniformemente 0,46 gramos del endurecedor coloreado sobre una paleta durante 45 segundos a 21 $^\circ\text{C}$ con 20,0 gramos de una carga de carrocería de automóvil blanca que se había administrado de un cartucho de un kit de carga para carrocerías o carcasas, obtenido con el nombre comercial "3M PREMIUM BODY FILLER, PART No.50597" de 3M Company, St. Paul, Minnesota. El material rosa resultante se extendió sobre la paleta con un espesor de aproximadamente 3,18-6,35 mm ($\frac{1}{8}$ - $\frac{1}{4}$ pulgadas). Al cabo de 6 minutos, se obtuvo una carga de carrocería o carcasa blanca endurecida sin color rosa residual. Se confirmó el curado completo mediante lijado manual de la carga de carrocería o carcasa blanca, sin que se produjera obturación, utilizando un papel de lija del grado P80 de 7,0 por 15,2 cm (2,75 por 6 pulgadas), nombre comercial "IMPERIAL GRADE P80E" obtenido de 3M Company, mediante el uso de un bloque pulidor.

40

Ejemplo de composición 2.

15 μl de una solución de 5 mg/ml de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster del ácido 2-metil-acrílico en *N*-metil-2-pirrolidona se mezclaron uniformemente con 3,0 gramos de un adhesivo de grado médico, obtenido con el nombre comercial "3M SCOTCH-WELD MEDICAL GRADE LIGHT CURE ADHESIVE MG90-77 UV" de 3M Company, St. Paul, Minnesota. Se cortó un círculo de 1,2 cm de diámetro en una lámina de caucho de 381 μm (15 milipulgadas) de espesor. La lámina de caucho con un agujero se colocó sobre un portaobjetos, se llenó el círculo con la formulación de adhesivo rosa arriba descrita y se colocó un segundo portaobjetos sobre la lámina de caucho. Se mantuvo junta la construcción con abrazaderas. Se midió la superficie de la absorbancia de IR entre 6202-6102 cm^{-1} de la muestra antes del curado utilizando un espectrómetro de IR, modelo "NEXUS 670 FT-IR ESP" de Thermo Fischer Scientific, Minneapolis, Minnesota. Se midió la absorbancia a 517 nm de la muestra antes del curado utilizando un espectrómetro, modelo "CARY 60 UV/VIS" de Agilent Technologies, Santa Clara, California. A continuación se curó la mezcla utilizando una fuente de luz UV, modelo "OMNICURE S2000" de Lumen Dynamics Group, Inc., Mississauga, Ontario, Canadá, dotado de un filtro 320-500 nm, 3 mm de fibra óptica (componente núm. 806-00012) y lentes de colimación pequeñas (componente núm. 810-00016). Se colocó la guía de luz a 2 cm de la superficie del portaobjetos y a un ángulo de inclinación tal que se podía medir la absorbancia de IR a 6202-6102 cm^{-1} mientras se curaba. Se expuso la muestra a la fuente de luz a un ajuste de potencia de 20 durante 20 segundos. Al cabo de 20 segundos de curado, la absorbancia de IR indicaba que la muestra se encontraba en un grado de conversión de aproximadamente 96 %. La muestra se volvió a colocar en el espectrómetro de UV/VIS CARY 60 y se midió la absorbancia de la muestra a 517 nm. Se observó una disminución de la absorbancia del 35 %.

60

65

Ejemplo de composición 3.

200 µl de una solución de 5,2 mg/ml de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster del ácido acrílico en *N*-metil-2-pirrolidona se mezclaron uniformemente con 10,1 gramos del “3M PREMIUM BODY FILLER PART No.50597” de 3M Company. La carga de carrocería o carcasa resultante era rosa. A continuación se mezclaron de forma uniforme 0,21 gramos del endurecedor “BENOX B-50” sobre una paleta durante 90 segundos a 21 °C con la carga de carrocería o carcasa rosa. El material rosa resultante se extendió sobre la paleta con un espesor de aproximadamente 3,18-6,35 mm ($\frac{1}{8}$ - $\frac{1}{4}$ pulgadas). Al cabo de 10 minutos, se obtuvo una carga de carrocería o carcasa blanca endurecida sin color rosa residual.

Ejemplo de composición 4.

75 µl de una solución de 5,0 mg/ml de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster del ácido 2-acriiloilamino-2-metil-propiónico en *N*-metil-2-pirrolidona se mezclaron uniformemente con 10,1 gramos del “3M PREMIUM BODY FILLER PART No.50597” de 3M Company. La carga de carrocería o carcasa resultante era rosa. A continuación se mezclaron de forma uniforme 0,20 gramos del endurecedor “BENOX B-50” sobre una paleta durante 90 segundos a 21 °C con la carga de carrocería o carcasa rosa. El material rosa resultante se extendió sobre la paleta con un espesor de aproximadamente 3,18-6,35 mm ($\frac{1}{8}$ - $\frac{1}{4}$ pulgadas). Al cabo de 7,5 minutos, se obtuvo una carga de carrocería o carcasa blanca endurecida sin color rosa residual.

Ejemplo de composición 5.

75 µl de una solución de 5,0 mg/ml de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster del ácido 4-vinilbenzoico en *N*-metil-2-pirrolidona se mezclaron uniformemente con 10,1 gramos del “3M PREMIUM BODY FILLER PART No.50597” de 3M Company. La carga de carrocería o carcasa resultante era rosa. A continuación se mezclaron de forma uniforme 0,21 gramos del endurecedor “BENOX B-50” sobre una paleta durante 90 segundos a 21 °C con la carga de carrocería o carcasa rosa. El material rosa resultante se extendió sobre la paleta con un espesor de aproximadamente 3,18-6,35 mm ($\frac{1}{8}$ - $\frac{1}{4}$ pulgadas). Al cabo de 9 minutos, se obtuvo una carga de carrocería o carcasa blanca endurecida sin color rosa residual.

Ejemplo de composición 6.

75 µl de una solución de 5,0 mg/ml de 2-((2-ciano-etil)-[alilo(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster del ácido alilcarbámico en *N*-metil-2-pirrolidona se mezclaron uniformemente con 10,1 gramos del “3M PREMIUM BODY FILLER PART No.50597” de 3M Company. La carga de carrocería o carcasa resultante era rosa. A continuación se mezclaron de forma uniforme 0,21 gramos del endurecedor “BENOX B-50” sobre una paleta durante 90 segundos a 21 °C con la carga de carrocería o carcasa rosa. El material rosa resultante se extendió sobre la paleta con un espesor de aproximadamente 3,18-6,35 mm ($\frac{1}{8}$ - $\frac{1}{4}$ pulgadas). Al cabo de 7 minutos, se obtuvo una carga de carrocería o carcasa blanca endurecida sin color rosa residual.

Ejemplo ilustrativo A

100 µl de una solución de 6,5 mg/ml de 1-(4-fenilazo-fenilazo)-naftalen-2-il éster del ácido acrílico en tetrahidrofurano se mezclaron de forma uniforme con 10,0 gramos del “3M PREMIUM BODY FILLER PART No.50597” de 3M Company. La carga de carrocería o carcasa resultante era beige. A continuación se mezclaron de forma uniforme 0,20 gramos del endurecedor “BENOX B-50” sobre una paleta durante 45 segundos a 21 °C con la carga de carrocería o carcasa beige. El material beige resultante se extendió sobre la paleta con un espesor de aproximadamente 3,18-6,35 mm ($\frac{1}{8}$ - $\frac{1}{4}$ pulgadas). Al cabo de 6 minutos, se obtuvo una carga de carrocería o carcasa beige endurecida sin cambio de color. Al cabo de 12 minutos, la carga de carrocería o carcasa completamente curada todavía era beige sin que el beige original se hubiera decolorado de forma apreciable.

Ejemplo ilustrativo B.

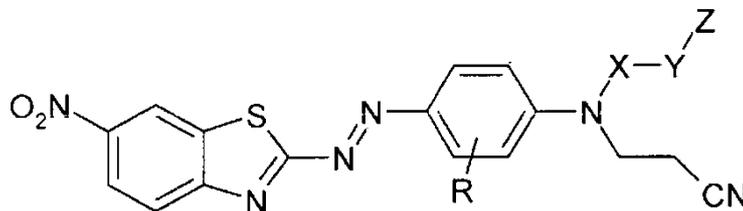
200 µl de una solución de 20,0 mg/ml de 4-(4-nitrofenilazo)-*N*-(2-cianoetil)-*N*-(acetoxietil)anilina en *N*-metil-2-pirrolidona se mezclaron uniformemente con 9,99 gramos del “3M PREMIUM BODY FILLER PART No.50597” de 3M Company. La carga de carrocería o carcasa resultante era naranja claro. A continuación se mezclaron de forma uniforme 0,20 gramos del endurecedor “BENOX B-50” sobre una paleta durante 45 segundos a 21 °C con la carga de carrocería o carcasa de color naranja claro. El material naranja claro resultante se extendió sobre la paleta con un espesor de aproximadamente 3,18-6,35 mm ($\frac{1}{8}$ - $\frac{1}{4}$ pulgadas). Al cabo de 6 minutos, se obtuvo una carga de carrocería o carcasa naranja claro endurecida sin cambio de color. Al cabo de 12 minutos, la carga de carrocería o carcasa completamente curada todavía tenía un color naranja claro sin que el naranja claro original se hubiera decolorado de forma apreciable.

La 4-(4-nitrofenilazo)-*N*-(2-cianoetil)-*N*-(acetoxietil)anilina se puede obtener de SinoChemexper Company de Sinochem Group, Beijing, China.

Los expertos en la técnica pueden realizar diversas modificaciones de esta descripción sin abandonar el ámbito de la descripción, y se entenderá que esta invención no se limita únicamente a las realizaciones ilustrativas expuestas en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto representado por la fórmula:



en donde

R es hidrógeno o alquilo;

X es alquileo;

Y es un enlace, éter, tioéter, amina, amida, éster, tioéster, carbonato, tiocarbonato, carbamato, tiocarbamato, urea, tiourea, alquileo, arilalquileo, alquilarileno, o arileno, en donde alquileo, arilalquileo, alquilarileno, y arileno son de forma opcional al menos uno de interrumpido o terminado por al menos uno de un éter, tioéter, amina, amida, éster, tioéster, carbonato, tiocarbonato, carbamato, tiocarbamato, urea, o tiourea; y

Z es un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un estirenilo, o un alquencilo terminal que tiene al menos tres átomos de carbono.

2. El compuesto de la reivindicación 1, en donde Z es un acrilato, metacrilato, o estirenilo.
3. El compuesto de la realización 1 o 2, en donde Y es un enlace, -O-, -O-C(O)-, -O-C(O)-NR¹-, o alquileo de forma opcional al menos uno de interrumpido o terminado por al menos un éter, éster, carbonato, o carbamato, y en donde R¹ es hidrógeno, alquilo, arilo, arilalquilenilo, o alquilarilenilo.
4. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde -X-Y-Z es
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, o
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$.
5. Una composición que comprende el compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, un iniciador de radicales libres, y un diluyente.
6. La composición de la reivindicación 5, en donde el iniciador de radicales libres es un peróxido orgánico.
7. La composición de la reivindicación 5, en donde el iniciador de radicales libres es un fotoiniciador.
8. Una composición que comprende el compuesto de una cualquiera de las realizaciones 1 a 4 y al menos uno de una resina polimérica curable o un monómero curable.
9. La composición de la reivindicación 8, en donde la resina polimérica curable es una resina de poliéster insaturada o una resina de éster vinílico.
10. La composición de la reivindicación 8 o 9, que además comprende al menos uno de un monómero de estireno, un monómero de estireno sustituido, un monómero de acrilato, un monómero de metacrilato, un monómero de acrilamida, o un monómero de metacrilamida.
11. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que además comprende al menos uno de microesferas de cerámica, microesferas de polímero, sílice, elementos de cerámica huecos, elementos poliméricos huecos, alúmina, circonia, mica, dolomita, woolastonita, fibras, talco, carbonato cálcico, metaborato sódico, o arcilla.
12. Un método para indicar el curado de una resina polimérica curable, comprendiendo el método:

proporcionar una composición que comprende una resina polimérica curable, un iniciador de radicales libres, y un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en una cantidad suficiente para hacer que la composición tenga una primera absorbancia a una longitud de onda en un intervalo de 400 nanómetros a 700 nanómetros; y
 dejar que la composición se cure para proporcionar una composición curada, en donde la composición curada tiene una segunda absorbancia a una longitud de onda que es diferente de la primera absorbancia.

13. El método de la reivindicación 12, en donde una diferencia entre la primera absorbancia y la segunda absorbancia se determina visualmente.
- 5 14. El método de la reivindicación 12 o 13, en donde proporcionar la composición comprende mezclar la resina polimérica curable con un agente de curado que comprende el iniciador de radicales libres y el compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o en donde proporcionar la composición comprende mezclar la resina polimérica curable y el compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y añadir a continuación el iniciador de radicales libres, y en donde dicho mezclado se realiza hasta que la composición tiene un color uniforme.
- 10
15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde la resina polimérica curable es una resina de poliéster insaturada o una resina de éster vinílico, y en donde la composición además comprende al menos uno de monómero de estireno, un monómero de estireno sustituido, un monómero de acrilato, un monómero de metacrilato, un monómero de acrilamida, o un monómero de metacrilamida.
- 15