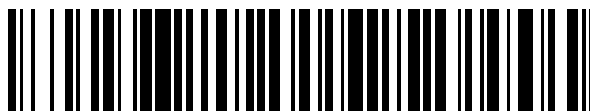


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 254**

51 Int. Cl.:

C08G 75/04 (2006.01)

C08K 5/47 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2014** **PCT/US2014/071688**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2015** **WO15102967**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014** **E 14824739 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 3090006**

54 Título: **Composiciones que incluyen un politiol, un compuesto insaturado, y un tinte y métodos relacionados con dichas composiciones**

30 Prioridad:

30.12.2013 US 201361921744 P

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

01.02.2018

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)**

**3M Center, P.O.Box 33427
St. Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**YE, SHENG;
SHAFER, KATHLEEN S.;
WENDLAND, MICHAEL S.;
ZOOK, JONATHAN D. y
DEMOSS, SUSAN E.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 652 254 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

Composiciones que incluyen un politiol, un compuesto insaturado, y un tinte y métodos relacionados con dichas composiciones

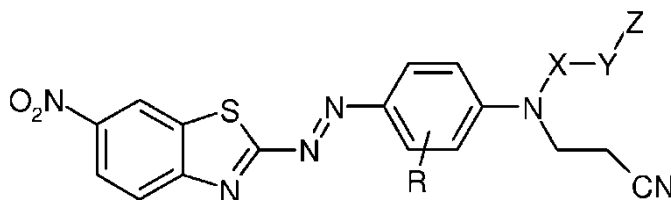
Antecedentes

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.

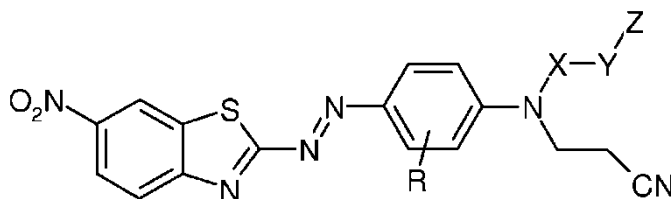
Sumario

Las composiciones y los métodos según la presente descripción incluyen un compuesto de tinte que se puede incorporar covalentemente en una composición curada que incluye un politiol y al menos un compuesto insaturado que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos. Las composiciones que contienen dichos politioles y compuestos insaturados se denominan habitualmente composiciones de tiol-eno o eno-tiol y se curan mediante polimerización 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. El tinte proporciona un cambio de color visible cuando se generan radicales libres en las composiciones tras el curado. De forma típica, y sorprendente, el compuesto de tinte proporciona también un efecto de inhibición de radicales libres para evitar la polimerización prematura en las composiciones descritas en la presente memoria.

En un aspecto, la presente descripción proporciona una composición curable que tiene un politiol; al menos un compuesto insaturado que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos; y un compuesto de tinte representado por la fórmula:



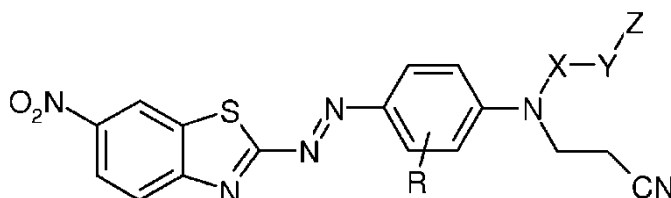
En otro aspecto, la presente descripción proporciona un sistema polimérico reticulado que incluye un politiol reticulado con al menos un compuesto insaturado que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos y un compuesto de tinte covalentemente incorporado en el sistema polimérico reticulado. El compuesto de tinte se representa mediante la fórmula:



En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para indicar el curado en una composición curable. El método incluye proporcionar la composición curable arriba descrita y dejar curar la composición para proporcionar una composición curada. La composición está presente en la composición 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

la composición curada tiene una segunda absorbancia a dicha longitud de onda que es diferente de la primera absorbancia.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método de estabilización de una composición curable que comprende un politiol y al menos un compuesto insaturado que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos. El método incluye añadir a la composición un compuesto de tinte en una cantidad suficiente para reducir un aumento en la viscosidad de la composición curable con respecto a una composición comparativa que es la misma que la composición curable salvo que no contiene el compuesto de tinte. El compuesto de tinte se representa mediante la fórmula:



En cualquiera de los aspectos anteriormente mencionados, 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, un alquencilo terminal, o un tiol en el compuesto de tinte.

En esta solicitud:

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 de sistema. 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 “alquencilo” terminales tienen al menos 3 átomos de carbono.

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

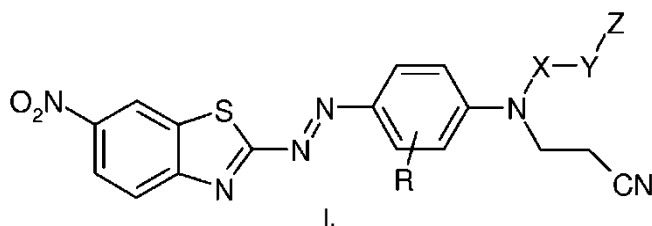
“Arilalquileo” se refiere a un resto “alquileo” al que está unido un grupo arilo. “Alquilarileno” se refiere a un resto “arileno” al que está unido un grupo alquilo.

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, piridinilo, isoquinolinilo, indolilo, isoindolilo, triazolilo, pirrolilo, tetrazolilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo, y tiazolilo.

“Estireno sustituido” incluye alquilo, alquencilo, alcoxi, y estireno sustituido con halógeno.

Descripción detallada

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



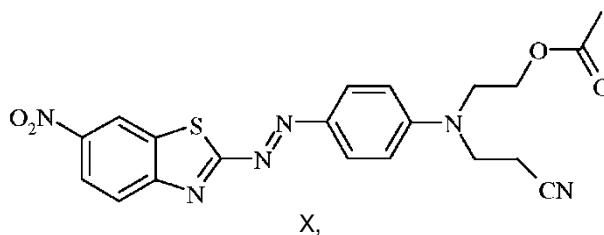
En la fórmula I, R es hidrógeno o alquilo. En algunas realizaciones, R es hidrógeno o alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono (p. ej., metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, o sec-butilo). En algunas realizaciones, R es hidrógeno.

En la fórmula I, X es alquileo, 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, $-\text{O-C}(\text{O})-$ o $-\text{C}(\text{O})\text{-O}-$), tioéster (es decir, $-\text{S-C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{-S}-$, $-\text{O-C}(\text{S})-$, $-\text{C}(\text{S})\text{-O}-$), carbonato (es decir, $-\text{O-C}(\text{O})\text{-O}-$), tiocarbonato (es decir, $-\text{S-C}(\text{O})\text{-O}-$ o $-\text{O-C}(\text{O})\text{-S}-$), carbamato (es decir, $-(\text{R}^1)\text{N-C}(\text{O})\text{-O}-$ o $-\text{O-C}(\text{O})\text{-N}(\text{R}^1)-$), tiocarbamato (es decir, $-\text{N}(\text{R}^1)\text{-C}(\text{O})\text{-S}-$ o $-\text{S-C}(\text{O})\text{-N}(\text{R}^1)-$), urea (es decir, $-(\text{R}^1)\text{N-C}(\text{O})\text{-N}(\text{R}^1)-$), tiourea (es decir, $-(\text{R}^1)\text{N-C}(\text{S})\text{-N}(\text{R}^1)-$), alquileo, arilalquileo, alquilarileno, o arileno, en donde alquileo, arilalquileo, 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, $-\text{O-C}(\text{O})-$ o $-\text{C}(\text{O})\text{-O}-$), tioéster (es decir, $-\text{S-C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{-S}-$, $-\text{O-C}(\text{S})-$, $-\text{C}(\text{S})\text{-O}-$), carbonato (es decir, $-\text{O-C}(\text{O})\text{-O}-$), tiocarbonato (es decir, $-\text{S-C}(\text{O})\text{-O}-$ o $-\text{O-C}(\text{O})\text{-S}-$), carbamato (es decir, $-(\text{R}^1)\text{N-C}(\text{O})\text{-O}-$ o $-\text{O-C}(\text{O})\text{-N}(\text{R}^1)-$), tiocarbamato (es decir, $-\text{N}(\text{R}^1)\text{-C}(\text{O})\text{-S}-$ o $-\text{S-C}(\text{O})\text{-N}(\text{R}^1)-$), urea (es decir, $-(\text{R}^1)\text{N-C}(\text{O})\text{-N}(\text{R}^1)-$), o tiourea (es decir, $-(\text{R}^1)\text{N-C}(\text{S})\text{-N}(\text{R}^1)-$). 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 alquileo, arilalquileo, o alquilarileno a cada lado del grupo funcional. Un ejemplo de un alquileo interrumpido por un éter es $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2-$. La expresión "terminado" por al menos un grupo funcional se refiere a un grupo funcional unido a un extremo u otro del grupo alquileo, arilalquileo, alquilarileno, o arileno. El grupo funcional terminal puede estar unido a X o a Z. En algunas realizaciones, el grupo funcional terminal es un $-\text{O}-$, $-\text{O-C}(\text{O})-$, $-\text{O-C}(\text{O})\text{-O}-$, $-\text{O-C}(\text{O})\text{-NR}^1-$ unido a X. En algunas realizaciones Y es un enlace, $-\text{O}-$, $-\text{O-C}(\text{O})-$, $-\text{O-C}(\text{O})\text{-NR}^1-$, o alquileo, 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 $-\text{O-C}(\text{O})-$. En algunas realizaciones, Y es alquileo, de forma opcional al menos uno interrumpido o terminado por al menos un éter o éster. En estas realizaciones, Y puede ser, por ejemplo, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-C}(\text{O})\text{-C}(\text{CH}_3)_2-$.

En la fórmula I, Z es un grupo polimerizable. Es de forma típica un grupo que puede experimentar polimerización iniciada por radicales libres. Z puede ser, por ejemplo, un grupo acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un estirenilo, un alqueno terminal, o un mercaptano. El alqueno terminal puede ser un grupo vinilo (p. ej., un éter vinílico cuando Y tiene terminación $-\text{O}-$), o el alqueno terminal puede tener al menos tres átomos de carbono (p. ej., alilo). En algunas realizaciones, Z es acrilato, metacrilato, un mercaptano, o una acrilamida. En algunas realizaciones, Z es acrilato o metacrilato. En algunas realizaciones, Z es una acrilamida.

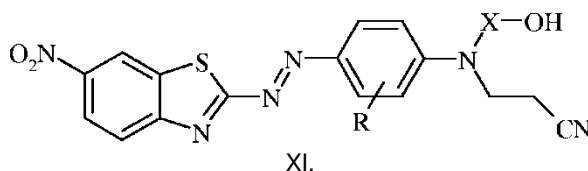
Los compuestos de la fórmula I se pueden preparar, por ejemplo, partiendo de un éster representado por la fórmula X,



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-cianoctil)-*N*-(2-hidroxiethyl)anilina. Otras *N*-(2-cianoetil)-*N*-(2-hidroxiethyl)-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:



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 trietilfosfina y azodicarboxilato de diisopropilo o azodicarboxilato de dietilo en un disolvente adecuado. La reacción se puede llevar a cabo de forma conveniente a temperatura ambiente o a una temperatura inferior. 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.

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 0,00001 por ciento en peso, con respecto al peso total de la composición curable. En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula I se incluye en la composición en una cantidad del 0,05 por ciento al 0,00001 por ciento, del 0,04 por ciento al 0,0001 por ciento, o del 0,02 por ciento al 0,001 por ciento en peso, con respecto al peso total de la composición curable.

En las composiciones de la presente descripción pueden ser útiles diversos polioles y compuestos insaturados que comprenden dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el politiol es monomérico. En estas realizaciones, el politiol puede ser un alqueno, arileno, alquilarileno, arilalqueno, o alquilenarilalqueno que tiene al menos dos grupos mercaptano, en donde cualquiera del alqueno, alquilarileno, arilalqueno, o alquilenarilalqueno están opcionalmente interrumpidos por uno o más grupos éter (es decir, -O-), tioéter (es decir, -S-), o amina (es decir, -NR¹-) y opcionalmente sustituido por alcoxi o hidroxilo. Pueden ser polioles monoméricos útiles ditioles o polioles con más de 2 (en algunas realizaciones, 3 o 4) grupos mercaptano. En algunas realizaciones, el politiol es un alquilen ditiol en el que el alqueno está opcionalmente interrumpido por uno o más grupos éter (es decir, -O-) o tioéter (es decir, -S-). Los ejemplos de ditioles útiles incluyen 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercapto, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxapentano y mezclas de los mismos. Los polioles que tienen más de dos grupos mercaptano incluyen propano-1,2,3-tritiol; 1,2-bis[(2-mercaptopetil)tiol]-3-mercaptopropano; tetrakis(7-mercaptop-2,5-ditiaheptol)metano; y ácido tritocianúrico. Puede ser útil combinar cualquiera de estos con cualquiera de los ditioles arriba mencionados.

Se entenderá que el compuesto insaturado que tiene dobles enlaces carbono-carbono y/o triples enlaces carbono-carbono es reactivo y generalmente no forma parte de un anillo aromático. En algunas de dichas realizaciones, los dobles y triples enlaces carbono-carbono son grupos terminales en un compuesto alifático lineal. Sin embargo, los grupos estirilo y los anillos aromáticos sustituidos con alilo pueden ser útiles. El compuesto insaturado puede también incluir uno o más grupos éter (es decir, -O-), tioéter (es decir, -S-), amino

(es decir, $-NR^1-$), o éster (p. ej., de modo que el compuesto es un acrilato o metacrilato) y uno o más sustituyentes alcoxi o hidroxilo. Los compuestos insaturados adecuados incluyen dienos, diinos, éteres divinílicos, éteres dialílicos, eno-inos, y versiones trifuncionales de cualquiera de los anteriores. También pueden ser útiles combinaciones de dichos grupos.

Los ejemplos de éteres vinílicos adecuados que tienen dos o más grupos viniléter incluyen divinil éter, etilenglicol divinil éter, butanodiol divinil éter, hexanodiol divinil éter, dietilenglicol divinil éter, trietilenglicol divinil éter, tetraetilenglicol divinil éter, ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter, trimetilolpropano triviniléter, pentaeritritol tetraviniléter, y combinaciones de cualquiera de estos. Se pueden preparar éteres divinílicos útiles de fórmula $CH_2=CH-O-(R^2-O)_m-CH=CH_2$, en la que R^2 es alquileo ramificado de C_2 a C_6 haciendo reaccionar un compuesto polihidroxilado con acetileno. Ejemplos de compuestos de este tipo incluyen compuestos en los que R^2 es un grupo metileno sustituido con alquilo tal como $-CH(CH_3)-$ (p. ej., los obtenidos de BASF, Florham Park, NJ, con la designación comercial "PLURIOL", para los que R^2 es etileno y m es 3,8) o un etileno sustituido con alquilo (p. ej., $-CH_2CH(CH_3)-$ tales como los obtenidos de International Specialty Products de Wayne, NJ., con la designación comercial "DPE" (p. ej., "DPE-2" y "DPE-3").

Otros ejemplos adecuados de compuestos insaturados que tienen al menos dos dobles enlaces carbono-carbono o triples enlaces carbono-carbono incluyen triol-1,3,5-triazin-2,4,6-triona, 2,4,6-trialiloxi-1,3,5-triazina, 4-vinil-1-ciclohexeno, 1,5-ciclooctadieno, 1,6-heptadiino, 1,7-octadiino, y ftalato de dialilo. Cuando se usan politioles que tienen dos grupos tiol, puede ser útil una mezcla de compuestos insaturados en la que al menos un compuesto insaturado tiene dos dobles o triples enlaces carbono-carbono, y al menos un compuesto insaturado tiene al menos tres dobles o triples enlaces carbono-carbono. Pueden ser útiles mezclas de compuestos insaturados que tienen equivalentes funcionales del 5 por ciento o dobles o triples enlaces carbono-carbono proporcionados por polienos que tienen al menos tres dobles o triples enlaces carbono-carbono.

De forma típica, las cantidades del poliol o polioles y compuesto o compuestos insaturados se seleccionan para la composición curable de modo que se da una equivalencia estequiométrica de grupos mercaptano y dobles y triples enlaces carbono-carbono.

Las composiciones según la presente descripción se pueden curar utilizando polimerización por radicales libres. Por tanto, las composiciones según la presente descripción de forma típica incluyen un iniciador de radicales libres. Puede ser útil cualquier iniciador de radicales libres. Ejemplos de iniciadores de radicales libres adecuados incluyen compuestos azo (p. ej., 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), o ácido azo-2-cianoalélico). 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 peroxiftalato de di-*terc*-butilo), peroxicarbonatos (p. ej., 2-etilhexilcarbonato de *terc*-butilperoxilo, isopropilcarbonato de *terc*-butilperoxilo, o peroxidicarbonato de di(4-*terc*-butilciclohexilo), 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), y diacilperóxidos (p. ej., peróxido de benzoílo o peróxido de laurilo). El peróxido orgánico se puede seleccionar, por ejemplo, en función de la temperatura deseada para el uso del peróxido orgánico y la compatibilidad con la composición curable. También pueden ser útiles combinaciones de dos o más peróxidos orgánicos.

El iniciador de radicales libres puede ser también un fotoiniciador. Los ejemplos de los fotoiniciadores útiles incluyen éteres de benzoína (p. ej., benzoína metil éter o benzoína butil éter); derivados de acetofenona (p. ej., 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 la composición curable. Cuando se usa un fotoiniciador, la composición se puede curar de forma típica utilizando una fuente de luz actínica. En algunas realizaciones, la composición es curable utilizando una fuente de luz azul. En algunas realizaciones, la composición es curable utilizando una fuente de luz UV.

Para cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, las composiciones según la presente descripción se pueden calentar o exponer a la luz durante un tiempo suficiente para curar la composición.

En algunas realizaciones, el politiol en la composición curable según la presente descripción es oligomérico o polimérico. Ejemplos de politioles oligoméricos o poliméricos incluyen politioéteres y polisulfuros. Los politioéteres incluyen uniones tioéter (es decir, $-S-$) en sus estructuras de cadena principal. Los polisulfuros incluyen uniones disulfuro (es decir, $-S-S-$) en sus estructuras de cadena principal.

Los politioéteres se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar ditiol con dienos, diinos, éteres divinílicos, éteres dialílicos, eno-inos, o combinaciones de estos en condiciones de radicales libres. Los ditiol útiles incluyen

cualquiera de los ditioles, dienos, diinos, éteres divinílicos, éteres dialílicos, y eno-inos arriba indicados. Ejemplos de politioéteres útiles se describen, por ejemplo, en las patentes US-4.366.307 (Singh y col.), US-4.609.762 (Morris y col.), US-5.225.472 (Cameron y col.), US-5.912.319 (Zook y col.), US-5.959.071 (DeMoss y col.), US-6.172.179 (Zook y col.), y US-6.509.418 (Zook y col.). En algunas realizaciones, el politioéter se representa mediante la fórmula $HS-R^3-[S-(CH_2)_2-O-[-R^4-O-]_m-(CH_2)_2-S-R^3-]_n-SH$, en la que cada R^3 y R^4 es, de forma independiente, un alquileo C_{2-6} , en donde el alquileo puede ser de cadena lineal o ramificada, cicloalquileo C_{6-8} , alquilocicloalquileo C_{6-10} , $-(CH_2)_p-X-[(CH_2)_q-]_r$, en la que al menos un $-CH_2-$ está sustituido de forma opcional con un grupo metilo, X es uno seleccionado del grupo que consiste en O, S y $-NR^5-$, R^5 denota hidrógeno o metilo, m es un número de 0 a 10, n es un número de 1 a 60, p es un número entero de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5, y r es un número entero de 2 a 10. También pueden ser útiles politioéteres con más de dos grupos mercaptano. Cualquiera de los iniciadores de radicales libres y métodos arriba descritos puede ser útil para preparar los politioéteres. En algunas realizaciones, los iniciadores térmicos arriba descritos se combinan con los ditioles con dienos, diinos, éteres divinílicos, éteres dialílicos, eno-inos, o combinaciones de estos, y la mezcla resultante se calienta para proporcionar los politioéteres.

Los politioéteres se pueden preparar también, por ejemplo, haciendo reaccionar ditioles con diepóxidos, lo que se puede llevar a cabo agitando a temperatura ambiente, de forma opcional en presencia de un catalizador de amina terciaria (p. ej., 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO)). Los ditioles útiles incluyen cualquiera de los arriba descritos. Los epóxidos útiles pueden ser cualquiera de los que tienen dos grupos epóxido. En algunas realizaciones, el diepóxido es un diglicidiléter de bisfenol, en donde el bisfenol (es decir, $-O-C_6H_5-CH_2-C_6H_5-O-$) puede ser no sustituido (p. ej., bisfenol F), o cualquiera de los anillos de fenilo o el grupo metileno puede estar sustituido por halógeno (p. ej., flúor, cloro, bromo, yodo), metilo, trifluorometilo, o hidroximetilo. Los politioéteres preparados a partir de ditioles y diepóxidos tienen grupos hidroxilo laterales y pueden tener unidades repetitivas estructurales representadas por la fórmula $-S-R^3-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-C_6H_5-CH_2-C_6H_5-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-S-R^3-S-$, en donde R^3 es del modo arriba definido, y el bisfenol (es decir, $-O-C_6H_5-CH_2-C_6H_5-O-$) puede ser no sustituido (p. ej., bisfenol F), o cualquiera de los anillos fenólicos o el grupo metileno puede estar sustituido por halógeno (p. ej., flúor, cloro, bromo, yodo), metilo, trifluorometilo, o hidroximetilo. Los politioéteres con grupos terminales mercaptano de este tipo se pueden hacer reaccionar con cualquiera de los dienos, diinos, éteres divinílicos, éteres dialílicos, y eno-inos arriba indicados en condiciones de radicales libres. Cualquiera de los iniciadores de radicales libres y métodos arriba descritos puede ser útil para preparar los politioéteres. En algunas realizaciones, se utilizan los iniciadores térmicos arriba descritos, y la mezcla resultante se calienta para proporcionar los politioéteres.

Los politioéteres pueden tener grupos terminales con dobles enlaces carbono-carbono, dependiendo de la estequiometría de la reacción. En dichas realizaciones, los politioéteres pueden servir como compuesto insaturado que tiene al menos dos dobles enlaces carbono-carbono.

Los polisulfuros se preparan de forma típica mediante la condensación de polisulfuro de sodio con bis-(2-cloroetil) formal, que proporciona polisulfuros lineales que tienen dos grupos mercaptano terminales. Se pueden preparar polisulfuros ramificados que tienen tres o más grupos mercaptano utilizando tricloropropano en la mezcla de reacción. Ejemplos de polisulfuros útiles se describen, por ejemplo, en las patentes US-2.466.963 (Patrick y col.); US-2.789.958 (Fettes y col.); US-4.165.425 (Bertozzi); y US-5.610.243 (Vietti y col.). Los polisulfuros se comercializan con las marcas "THIOKOL" y "LP" de Toray Fine Chemicals Co., Ltd., Urayasu, Japón y son ilustrados por los grados "LP-2", "LP-2C" (ramificado), "LP-3", "LP-33", y "LP-541".

Los politioéteres y los polisulfuros pueden tener diversos pesos moleculares útiles. En algunas realizaciones, los politioéteres y los polisulfuros tienen pesos moleculares promedio en número en un intervalo de 500 gramos por mol a 20.000 gramos por mol, de 1000 gramos por mol a 10.000 gramos por mol, o de 2000 gramos por mol a 5000 gramos por mol.

Los politioéteres y polisulfuros que tienen grupos terminales mercaptano se pueden combinar con cualquiera de los compuestos insaturados que incluyen al menos dos dobles o triples enlaces carbono-carbono arriba descritos utilizando cualquiera de los iniciadores de radicales libres y métodos arriba descritos para proporcionar una composición curada según la presente descripción.

Los sistemas reticulados preparados con politioles y compuestos que tienen dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos como se ha descrito anteriormente en la presente memoria en cualquiera de sus realizaciones son útiles para diversas aplicaciones. Por ejemplo, dichos sistemas reticulados pueden ser útiles como sellantes, por ejemplo, sellantes resistentes a combustibles de uso en aviación. Los sellantes resistentes a combustibles de uso en aviación se usan ampliamente en la industria aeronáutica con diversos fines. Entre dichos usos destacan el sellado de tanques de combustible integrales y de cavidades, el sellado de la cabina de pasajeros para mantener la presurización en altura, y para el alisado aerodinámico de las superficies externas de las aeronaves. Las composiciones según la presente descripción pueden ser útiles en dichas aplicaciones, por ejemplo, debido a su resistencia al combustible y sus bajas temperaturas de transición vítrea.

Quando se usan en aplicaciones de sellado, por ejemplo, las composiciones según la presente descripción pueden contener también cargas. Pueden ser útiles las cargas inorgánicas convencionales tales como la sílice (p. ej., la sílice de pirólisis), el carbonato cálcico, el silicato de aluminio, y el negro de carbono, así como cargas de baja densidad. En algunas realizaciones, la composición según la presente descripción incluye al menos una de sílice, elementos cerámicos huecos, elementos poliméricos huecos, silicatos de calcio, carbonato cálcico, o negro de carbón. La sílice, por ejemplo, puede 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. Las cargas de baja densidad adecuadas pueden tener una densidad relativa comprendida de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,2 y son ilustradas por los silicatos cálcicos, la sílice de pirólisis, la sílice precipitada, y el polietileno. Los ejemplos incluyen silicato cálcico que tiene una densidad relativa de 2,1 a 2,2 y un tamaño de partículas de 3 a 4 micrómetros ("HUBERSORB HS-600", J. M. Huber Corp.) y la sílice de pirólisis que tiene una densidad relativa de 1,7 a 1,8 con un tamaño de partículas inferior a 1 ("CAB-O-SIL TS-720", Cabot Corp.). Otros ejemplos incluyen sílice precipitada que tiene una densidad relativa de 2 a 2,1 ("HI- SIL TS-7000", PPG Industries), y polietileno que tiene una densidad relativa de 1 a 1,1 y un tamaño de partículas de 10 a 20 micrómetros ("SHAMROCK S-395" Shamrock Technologies Inc.). 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. Los elementos cerámicos huecos y los elementos poliméricos huecos pueden tener uno de entre diversos tamaños, pero de forma típica tienen una dimensión máxima inferior a 10 milímetros (mm), de forma más típica inferior a un mm. Las densidades relativas de las microesferas están comprendidas de aproximadamente 0,1 a 0,7 y son ilustradas por la espuma de poliestireno, microesferas de poliácrlatos y poliolefinas, y microesferas de sílice que tienen tamaños de partículas comprendidos de 5 a 100 micrómetros y una densidad relativa de 0,25 ("ECCOSPHERES", W. R. Grace & Co.). Otros ejemplos incluyen microesferas de aluminio/sílice que tienen un tamaño de partículas en el intervalo de 5 a 300 micrómetros y una densidad relativa de 0,7 ("FILLITE", Pluess-Stauffer International), microesferas de silicato de aluminio que tienen una densidad relativa de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,7 ("Z-LIGHT"), y microesferas de copolímero de polivinilideno recubierto con carbonato cálcico que tiene una densidad relativa de 0,13 ("DUALITE 6001AE", Pierce & Stevens Corp.). Dichas cargas, solas o en combinación, pueden estar presentes en un sellante en un intervalo del 10 por ciento en peso al 55 por ciento en peso, en algunas realizaciones, del 20 por ciento en peso al 50 por ciento en peso, con respecto al peso total de la composición de sellado.

Quando se usan en aplicaciones de sellado, por ejemplo, las composiciones según la presente descripción pueden también contener al menos uno de aceleradores de curado, tensioactivos, promotores de adhesión, agentes tixotrópicos, y disolventes.

Los sellantes se pueden utilizar de forma opcional en combinación con un tapón de sellado, por ejemplo, sobre remaches, pernos, u otro tipo de elementos fijadores. Un tapón de sellado se puede fabricar utilizando un molde para tapón de sellado relleno de un sellante curable, y colocado sobre un elemento fijador y a continuación se puede curar el sellante curable. En algunas realizaciones, el tapón de sellado y el sellante curable pueden ser del mismo material. En algunas realizaciones, el tapón de sellado puede estar hecho de una composición curable descrita en la presente memoria. Se proporcionan más detalles relativos a los tapones de sellado, por ejemplo, en el documento de publicación de sol.de patente internacional núm. WO2014/172305 (Zook y col.).

Los compuestos de tinte de fórmula I pueden ser útiles para indicar el grado de curado en las composiciones según la presente descripción. 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.

Por tanto, la presente descripción también proporciona un método para indicar el grado de curado de una resina polimérica curable, incluidas cualquiera de las resinas poliméricas curables arriba descritas. El método incluye proporcionar una composición que comprende una resina polimérica curable, un iniciador de radicales libres, y un compuesto de la fórmula I 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 iniciador de radicales libres y el compuesto de fórmula I. El iniciador de radicales libres puede ser cualquiera de los arriba descritos. El mezclado se puede llevar a cabo hasta que el color visible queda uniformemente dispersado en la composición, lo que puede resultar útil en composiciones de alta viscosidad.

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. 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.

Como se muestra a continuación en los Ejemplos, si bien las composiciones que incluyen determinados fotoiniciadores pueden cambiar el color al curarse, el cambio de color es de forma típica más visible cuando están presentes los compuestos de tinte representados por la fórmula I. Por ejemplo, como se muestra a continuación en la Tabla 2, las composiciones sin el compuesto de tinte representadas por la fórmula I muestran valores ΔE bajos (p. ej., en un intervalo de 5 a 12) antes y después del curado porque el fotoiniciador obtenido de BASF con la designación comercial "IRGACURE 819" experimenta una decoloración de amarillo a incoloro tras la exposición a la luz. En cambio, los Ejemplos 1, 2 y 4, que incluyen el compuesto de tinte de la fórmula I muestran un valor ΔE más alto (p. ej., de forma típica superior a 30) antes y después del curado. El cambio de rojo a incoloro tras el curado de las composiciones de la presente descripción proporciona un sencillo indicador visible del curado.

Los productos sellantes existentes actualmente utilizados en la industria aeronáutica son de forma típica productos en dos partes o en una parte. En el caso de los productos de dos partes, cuando el usuario mezcla las dos partes, comienza la reacción y el sellante comienza a transformarse en un sólido elastomérico. Tras el mezclado, el tiempo en que el sellante permanece utilizable se llama período de aplicación. Durante el período de aplicación, la viscosidad del sellante aumenta gradualmente hasta que el sellante es demasiado viscoso para ser aplicado. El período de aplicación y el tiempo de curado están de forma típica relacionados dado que los productos de período de aplicación breve se curan rápidamente. En cambio, los productos con período de aplicación largo se curan lentamente. En la práctica, los clientes escogen productos con diferentes períodos de aplicación y tiempos de curado, dependiendo de la aplicación específica, lo que requiere que el cliente mantenga existencias de múltiples productos para satisfacer las necesidades de flujo de producción propias de la construcción y reparación de aeronaves. En el caso de los productos en una sola parte, los usuarios pueden evitar una complicada etapa de mezclado, pero el envío y el almacenamiento antes de la aplicación requieren el uso de un congelador. De forma ventajosa, en muchas realizaciones, las composiciones según la presente descripción pueden ser útiles como sellantes en una sola parte que pueden tener al mismo tiempo un período de aplicación largo, pero que se pueden curar según sea necesario.

Como se muestra a continuación en los Ejemplos, las composiciones según la presente descripción, que incluyen un compuesto de tinte de fórmula I, son útiles para evitar un aumento en la viscosidad asociada con la polimerización en el seno de la composición antes de requerir el curado. Como se muestra en la Tabla 1, una composición que incluye 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano, éter divinílico de dietilenglicol, y triallicianurato experimenta un aumento de viscosidad en el transcurso de 18 días de aproximadamente 0,003 Pa.s a 59 Pa.s. En el Ejemplo 2, cuando se añade un compuesto de tinte de fórmula I a una composición por lo demás idéntica, se observó un aumento de viscosidad en el transcurso de 18 días de aproximadamente 0,003 Pa.s a 1,65 Pa.s. De forma sorprendente, la estabilización proporcionada por el compuesto de tinte de fórmula I es mejor que la estabilización proporcionada por un inhibidor de radicales libres convencional *p*-metoxifenol (MEHQ). Como se muestra en el Ejemplo comparativo A, cuando se añade MEHQ a una composición que incluye 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano, éter divinílico de dietilenglicol, y cianurato de trialilo, la composición experimenta un aumento de viscosidad en el transcurso de 18 días de aproximadamente 0,003 Pa.s a 11,5 Pa.s.

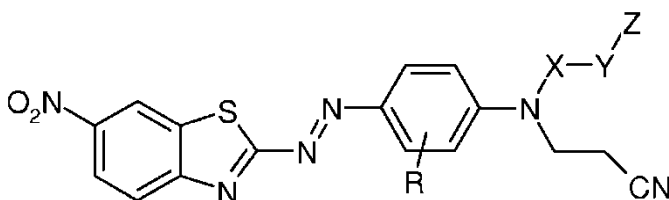
Por comodidad de uso, las composiciones según la presente descripción pueden también incluir un disolvente. El disolvente puede ser cualquier material capaz de disolver el compuesto de fórmula I (p. ej., *N*-metil-2-pirrolidona, tetrahidrofurano, o acetato de etilo) u otro componente de la composición (p. ej., un iniciador de radicales libres). Como se muestra a continuación en los Ejemplos, cuando el compuesto de tinte representado por la fórmula I se disuelve en *N*-metilpirrolidinona antes de añadirlo a las composiciones según la presente descripción, los efectos de cambio de color y de inhibición de radicales libres demostrados en las composiciones resultantes no son tan pronunciados como cuando se añade el compuesto de tinte de fórmula I como un sólido. Sin embargo, se observa cambio de color e inhibición de radicales libres con respecto a una composición que no incluye tinte Ver, por ejemplo, el Ejemplo 3 en las Tablas 1 y 2. Por tanto, en algunas realizaciones, las composiciones según la presente descripción están exentas de *N*-metilpirrolidinona. En algunas realizaciones, las composiciones según la presente descripción no se preparan añadiendo el compuesto de tinte disuelto en *N*-metilpirrolidinona a un politol y un compuesto que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, las composiciones según la presente descripción están exentas de disolvente. En algunas realizaciones, las composiciones según la presente descripción no se preparan añadiendo el compuesto de tinte disuelto en disolvente a un politol y un compuesto que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos.

Como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, el compuesto de tinte según la presente descripción se une covalentemente a la composición curable y de forma ventajosa no sale del sistema curado a lo largo del tiempo, lo que puede ser ventajoso, por ejemplo, si las composiciones curadas se exponen a combustible para aeronaves. Los compuestos de tinte incorporados covalentemente a la composición no pueden ser extraídos por dicha exposición al combustible.

Un compuesto de fórmula I se puede incorporar covalentemente a las composiciones curables descritas en la presente memoria sin perder su capacidad de volverse incoloro con el curado, aunque no sucede lo mismo con todos los compuestos de tinte. Como se indica en el documento de publicación de sol. de patente internacional núm. WO2014/151708 (Wendland y col.), la adición de tinte de Sudán III de tipo azo-2-naftol 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 el Sudán III en un acrilato y se incorporó a continuación en la composición de carga de carrocería o carcasa, 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 mediante la incorporación covalente del grupo polimerizable en la estructura del tinte.

Algunas realizaciones de la descripción

En una primera realización, la presente descripción proporciona una composición curable que comprende un poliol; al menos un compuesto insaturado que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos; y un compuesto de tinte 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, un alqueno terminal, o un tiol.

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

En una tercera realización, la presente descripción proporciona la composición de la primera o la segunda realización, en donde Z es una acrilamida, un acrilato o un metacrilato.

En una cuarta realización, la presente descripción proporciona la composición curable 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.

En una quinta realización, la presente descripción proporciona la composición curable 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.

En una sexta realización, la presente descripción proporciona la composición curable de una cualquiera de las realizaciones primera a quinta, en donde -X-Y-Z es -CH₂CH₂-O-C(O)-CH=CH₂, -CH₂CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CH₂, o -CH₂CH₂-O-C(O)-C(CH₃)₂NHC(O)-CH=CH₂.

En una séptima realización, la presente descripción proporciona la composición curable de una cualquiera de las realizaciones primera a sexta, en donde el alquileo terminal incluye al menos tres átomos de carbono.

En una octava realización, la presente descripción proporciona la composición curable de una cualquiera de la primera a la séptima realización, que además comprende un iniciador de radicales libres.

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

5 En una décima realización, la presente descripción proporciona la composición curable de la octava realización, en donde el iniciador de radicales libres es un iniciador térmico.

En una undécima realización, la presente descripción proporciona la composición curable de una cualquiera de las realizaciones primera a décima, en donde el politiol es monomérico.

10 En una duodécima realización, la presente descripción proporciona la composición curable de una cualquiera de las realizaciones primera a décima, en donde el politiol es oligomérico o polimérico.

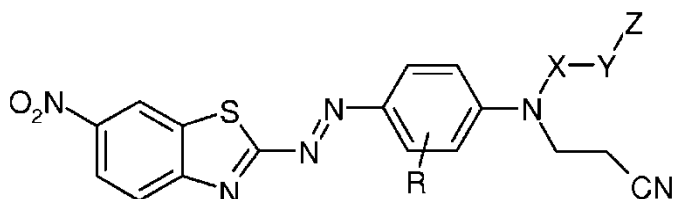
15 En una decimotercera realización, la presente descripción proporciona la composición curable de la duodécima realización, en donde el politiol es un oligómero o polímero preparado a partir de componentes que comprenden un ditiol y un dieno o éter divinílico.

20 En una decimocuarta realización, la presente descripción proporciona la composición curable de una cualquiera de las realizaciones primera a decimotercera, en donde el al menos un compuesto insaturado comprende dos dobles enlaces carbono-carbono, y en donde la composición curable además comprende un segundo compuesto insaturado que comprende tres dobles enlaces carbono-carbono.

25 En una decimoquinta realización, la presente descripción proporciona la composición curable de una cualquiera de las realizaciones primera a decimocuarta, en donde el al menos un compuesto insaturado que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos comprende al menos uno de un dieno, un diino, un éter divinílico, un éter dialílico, o un eno-ino.

30 En una decimosexta realización, la presente descripción proporciona la composición curable de una cualquiera de las realizaciones primera a decimoquinta, que además comprende al menos uno de sílice, negro de carbono, carbonato cálcico, o silicato de aluminio.

35 En una decimoséptima realización, la presente descripción proporciona un sistema polimérico reticulado que comprende: un politiol reticulado con al menos un compuesto insaturado que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos; y un compuesto de tinte representado por la siguiente fórmula covalentemente incorporada en el sistema polimérico reticulado:



en donde

40 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

45 Z es un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un estirenilo, un alquenilo terminal, o un tiol, en donde el sistema polimérico reticulado se prepara a partir de la composición curable según una cualquiera de las realizaciones primera a decimosexta.

50 En una decimoctava realización, la presente descripción proporciona un agente sellante que comprende el sistema polimérico reticulado de la realización decimoséptima.

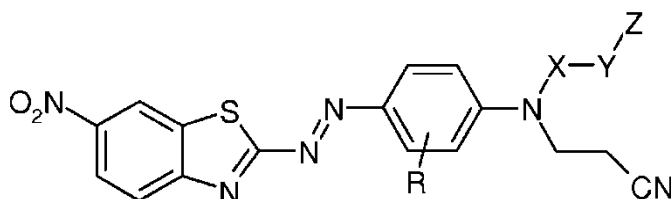
En una decimonovena realización, la presente descripción proporciona un método para indicar el curado en una composición curable, comprendiendo el método:

55 proporcionar la composición curable de una cualquiera de las realizaciones primera a decimosexta, en donde el compuesto está presente en la composición 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 vigésima realización, la presente descripción proporciona el método de la realización decimonovena, en donde la diferencia entre la primera absorbancia y la segunda absorbancia se determina visualmente.

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

- 10 En una vigesimosegunda realización, la presente descripción proporciona un método de estabilización de una composición curable que comprende un politiol y al menos un compuesto insaturado que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos, comprendiendo el método añadir a la composición un compuesto de tinte de la siguiente fórmula:



- 15 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, un alqueno terminal, o un tiol,
20 en una cantidad suficiente para reducir un aumento en la viscosidad de la composición curable con respecto a una composición comparativa que es la misma que la composición curable salvo que no contiene el compuesto de tinte.

En una vigesimotercera realización, la presente descripción proporciona el método de la vigesimosegunda realización, en donde R es hidrógeno.

- 30 En una vigesimocuarta realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones vigesimosegunda a vigesimotercera, en donde Z es una acrilamida, un acrilato, o un metacrilato.

- En una vigesimoquinta realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones vigesimosegunda a vigesimocuarta, 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.

- En una vigesimosexta realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones vigesimosegunda a vigesimoquinta, 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.

- En una vigesimoséptima realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones vigesimosegunda a vigesimosexta, en donde -X-Y-Z es -CH₂CH₂-O-C(O)-CH=CH₂, -CH₂CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CH₂, o -CH₂CH₂-O-C(O)-C(CH₃)₂NHC(O)-CH=CH₂.

En una vigesimooctava realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones vigesimosegunda a vigesimoséptima, en donde el alquileo terminal incluye al menos tres átomos de carbono.

- En una vigesimonovena realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones vigesimosegunda a vigesimooctava, comprendiendo además un iniciador de radicales libres.

En una trigésima realización, la presente descripción proporciona el método de la realización vigesimonovena, en donde el iniciador de radicales libres es un fotoiniciador.

- En una trigésimo primera realización, la presente descripción proporciona el método de la realización vigesimonovena, en donde el iniciador de radicales libres es un iniciador térmico.

En una trigésimo segunda realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones vigesimosegunda a trigésimo primera, en donde el politiol es monomérico.

En una trigésimo tercera realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones vigesimosegunda a trigésimo primera, en donde el politiol es oligomérico o polimérico.

5 En una trigésimo cuarta realización, la presente descripción proporciona el método de la trigésimo tercera realización, en donde el politiol es un oligómero o polímero preparado a partir de componentes que comprenden un ditiol y un dieno o éter divinílico.

10 En una trigésimo quinta realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones vigesimosegunda a trigésimo cuarta, en donde el al menos un compuesto insaturado comprende dos dobles enlaces carbono-carbono, y en donde la composición curable además comprende un segundo compuesto insaturado que comprende tres dobles enlaces carbono-carbono.

15 En una trigésimo sexta realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones vigesimosegunda a trigésimo quinta, en donde el al menos un compuesto insaturado que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos comprende al menos uno de un dieno, un diino, un éter divinílico, un éter dialílico, o un eno-ino.

20 En una trigésimo séptima realización, la presente descripción proporciona el método de una cualquiera de las realizaciones vigesimosegunda a trigésimo sexta, además comprendiendo al menos uno de sílice, negro de carbono, carbonato cálcico, o silicato de aluminio.

25 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

Se usan las siguientes abreviaturas para describir los ejemplos:

°C:	grados centígrados
cm:	centímetro
kg/m ³ (g/cm ³)	kilogramos por metro cúbico (gramos por centímetro cúbico)
LED:	diodo emisor de luz
mg:	miligramo
mil:	0,025 mm (10 ⁻³ pulgada)
ml:	mililitro
mm:	milímetro
mmol:	milimol
μl:	microlitro
μmol:	micromol
nm:	nanómetro
NMR:	resonancia magnética nuclear
Pa.s:	Pascal segundo
T _g :	temperatura de transición vítrea
W:	vatio

Reactivos.

35 Salvo que se indique lo contrario, 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.

40 Las abreviaturas para los reactivos usados en los ejemplos son las siguientes:

Oligómero 1: Un oligómero de politioéter líquido preparado del siguiente modo. A un matraz de fondo redondo de 12 litros equipado con un agitador accionado por aire, termómetro, y un embudo de decantación, se añadieron 4706 gramos (25,8 moles) de DMDO y 999 gramos (3,0 moles) de un diglicidiléter de bisfenol F, obtenido con la designación comercial "EPALLOY 8220" de Emerald Performance Materials, LLC, Cuyahoga Falls, Ohio; Se mezclaron 1,7 g de DABCO (0,02 por ciento en peso) como catalizador. El sistema se lavó con nitrógeno, se mezcló a continuación y se calentó durante

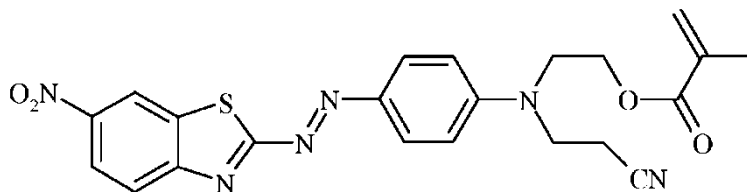
cuatro horas a una temperatura de 60 °C a 70 °C. Se añadieron 150 g (0,6 moles) de cianurato de trialilo junto con aproximadamente 0,4 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), obtenido con la designación comercial "VAZO-67", de E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware. El material se mezcló y se calentó a aproximadamente 60 °C durante 3 horas. A continuación, se añadieron 3758 g (18,6 moles) de trietilenglicol divinil éter, obtenido con la designación comercial "RAPI-CURE DVE-3" de Ashland Specialty Ingredients, Wilmington, Delaware, gota a gota al matraz en el transcurso de 4 horas, manteniendo la temperatura a un valor de entre 60 °C a 70 °C. Se añadió 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) en unidades de aproximadamente 0,4 g durante aproximadamente 8 horas hasta un total de 1,2 g. Se aumentó la temperatura hasta 100 °C y se desgasificó el material durante aproximadamente 1 hora. El oligómero de politioéter resultante tenía aproximadamente un PM de 3200 con una funcionalidad de 2,2.

CDCl ₃ :	cloroformo deuterado
DMDO:	1,8-Dimercapto-3,6-dioxaoctano, obtenido de Arkena, Inc., King of Prussia, Pennsylvania.
d ₆ -DMSO:	dimetil sulfóxido deuterado
DVE:	Dietilenglicol divinil éter, obtenido de BASF Corp., Florham Park, New Jersey.
I-819:	Óxido de fenil-bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, obtenido con la designación comercial "IRGACURE 819" de BASF Corp.
MEHQ:	p-metoxifenol
TAC:	Cianurato de trialilo, obtenido de Sartomer, Inc., Exton, Pennsylvania.

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 posteriormente identificado mediante espectroscopía RMN como 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)].

Preparación 1.

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

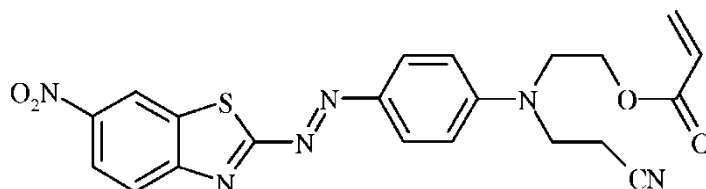


Se añadieron 0,29 ml (2,1 mmol) de trietilamina a un matraz de 50 ml que contenía una solución de 0,55 gramos (1,39 mmol) de 3-((2-hidroxi-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-propionitrilo en 20 ml de tetrahidrofurano a aproximadamente 21 °C, tras lo cual se enfrió a 0 °C. A continuación se añadieron 162 μl (1,67 mmol) de cloruro de metacrililo, se agitó la muestra a 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)-etil éster 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)].

Preparación 2

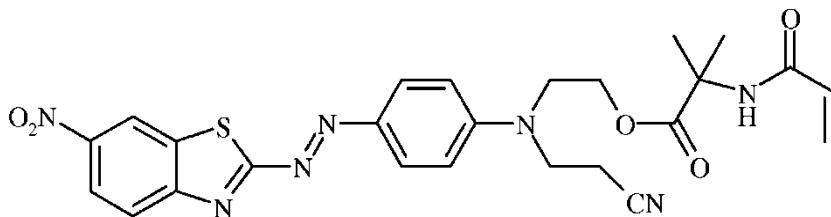
Síntesis de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster del ácido acrílico:



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) de 3-((2-hidroxi-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-propionitrilo en 20 ml de *N,N*-dimetilformamida a aproximadamente 21 °C. Esta solución se agitó a una atmósfera de nitrógeno durante 10 minutos a aproximadamente 21 °C. A continuación se añadieron 195 μl (2,41 mmol) de cloruro de acrilóilo. El matraz se colocó en un baño de aceite, y se agitó la mezcla a 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)-etil éster 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)].

Preparación 3

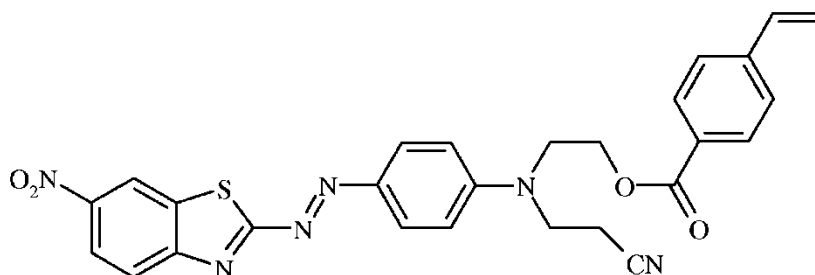
Síntesis de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster del ácido 2-acrilóilamino-2-metil-propiónico:



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 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)-etil éster del ácido 2-acrilóilamino-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)].

Preparación 4

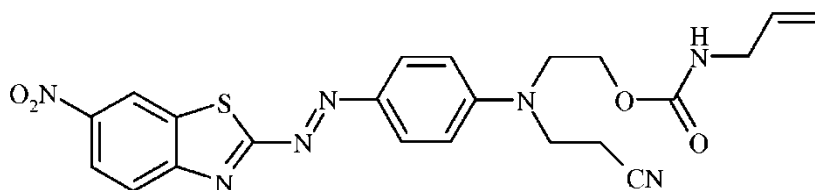
Síntesis de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etiléster del ácido 4-vinil-benzoico:



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 (389 μ mol) de ácido 4-vinilbenzoico y 0,229 gramos de trifenilfosfina 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 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 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-vinil-benzoico [^1H 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)].

Preparación 5

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



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 μ mol) 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)].

Politioéter 1 (PTE-1)

Se preparó una composición de politioéter curable tal como sigue. Se cargó un vial de vidrio de color ámbar de 40 ml con 5,000 gramos de DMDO, 3,7229 gramos de DVE, 0,0937 gramos de I-819 y 0,6473 gramos de TAC a 21 °C. Se selló a continuación el vial y se colocó sobre un molino de rodillos de laboratorio durante 10 minutos hasta que se hubo disuelto el I-819.

Politioéter 2 (PTE-2)

Se preparó una composición de politioéter curable tal como sigue. Se cargó un vial de vidrio de color ámbar de 40 ml con 5,000 gramos de DMDO, 3,1067 gramos de DVE, 0,0940 gramos de I-819 y 1,2946 gramos de TAC a 21 °C. Se selló a continuación el vial y se colocó sobre un molino de rodillos de laboratorio durante 10 minutos hasta que se hubo disuelto el I-819.

Politioéter 3 (PTE-3)

Se preparó una composición de politioéter curable tal como sigue. Se cargó un vial de vidrio de color ámbar de 40 ml con 10,0000 gramos de Oligómero 1, 0,1088 gramos de I-819 y 0,8794 gramos de TAC a 21 °C. Se selló a continuación el vial y se colocó sobre un molino de rodillos de laboratorio durante 8 horas hasta que se hubo disuelto el I-819.

Ejemplo 1

Se preparó una muestra de PTE-1 como se ha descrito anteriormente, añadiéndose 0,0015 gramos de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster de ácido 2-acriloilamino-2-metil-propiónico al vial de color ámbar después de añadir I-819. A continuación se selló el vial y se colocó en un molino de rodillos de laboratorio durante 24 horas hasta que se disolvió el tinte y el I-819.

Ejemplo 2

Se preparó una muestra de PTE-2 como se ha descrito anteriormente, añadiéndose 0,0005 gramos de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster de ácido 2-acriloilamino-2-metil-propiónico al vial de color ámbar después de añadir I-819. A continuación se selló el vial y se colocó en un molino de rodillos de laboratorio durante 24 horas hasta que se disolvió el tinte y el I-819.

Ejemplo 3

Se preparó una muestra de PTE-2 como se ha descrito anteriormente, añadiéndose 100 µl de una solución al 0,005 % en peso de 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster de ácido 2-acriloilamino-2-metil-propiónico en N-metilpirrolidinona al vial de color ámbar después de añadir I-819. A continuación se selló el vial y se colocó en un molino de rodillos de laboratorio durante 10 minutos hasta que se disolvió el tinte y el I-819.

Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento generalmente descrito en el Ejemplo 3, sustituyéndose PTE-2 por el mismo peso de PTE-3. Se continuó la molienda con rodillos durante 8 horas hasta disolver el tinte y el I-819.

Ejemplo comparativo A

Se repitió el procedimiento generalmente descrito en el Ejemplo 2, sustituyéndose el 2-((2-ciano-etil)-[4-(6-nitro-benzotiazol-2-ilazo)-fenil]-amino)-etil éster de ácido 2-acriloilamino-2-metil-propiónico por el mismo peso de MEHQ. A continuación se selló el vial y se colocó en un molino de rodillos de laboratorio durante 24 horas hasta que se disolvió el I-819.

Métodos de ensayo

Los siguientes métodos de ensayo se utilizaron para evaluar la estabilidad de las muestras no curadas y el cambio de color tras el curado.

Estabilidad.

Se midió la estabilidad de la resina no curada, como función del cambio en la viscosidad dinámica, para el PTE-2 y los correspondientes Ejemplos 2, 3 y Ejemplo Comparativo A, tras 18 días a 21 °C en los viales de color ámbar. Los resultados indicados en la Tabla 1 se midieron utilizando un reómetro modelo "AR2000", obtenido de TA Instruments, New Castle, Delaware.

Las muestras se vertieron en un molde de caucho de silicona con un tamaño nominal de 2 x 2 x 0,2 cm y se curaron mediante exposición a 21 °C, durante 30 segundos a una distancia de 1,27 cm, a un LED de 455 nm, utilizando un controlador modelo "CF2000", obtenido de Clearstone Technologies, Inc., Minneapolis, Minnesota.

Medición del color

El cambio de color tras el curado, definido mediante los valores ΔE se midió utilizando un colorímetro, tal como un modelo "MINISCAN XE PLUS D/8S" o "MINISCAN EZ", en modo D65/10*, obtenido de Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, Virginia. Los resultados se indican en la Tabla 2.

T_g:

La temperatura de transición vítrea de las resinas de polioéter curadas PTE-1 y PTE-3, y de los correspondientes Ejemplos 1 y 4, se midió utilizando un calorímetro de barrido diferencial modelo "DSC Q2000", obtenido de TA Instruments. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Resistencia a combustible de aviación

Se evaluó también la resistencia al combustible de aviación de las resinas de polioéter curadas PTE-1 y PTE-3, y de los correspondientes Ejemplos 1 y 4, según la norma internacional AS5127/1 de la Society of Automotive Engineers (Sociedad de Ingenieros de Automoción - SAE). Los materiales curados se sumergieron en fluido de referencia de aviación de tipo 1 (JRF1) durante 7 días a 60 °C, después de lo cual se determinó el % de hinchamiento y el % de aumento de peso de la muestra. La composición de JRF1 se define por la norma AMS2629 de SAE. Los resultados se indican en la Tabla 3.

Tabla 1

Muestra	Tiempo de espera (días)	Esfuerzo de cizallamiento (Pa)	Viscosidad dinámica (Pa.s)
PTE-2	0	~10	0,003 ~ 0,005
PTE-2	18	9,997	59,00
Ejemplo 2	18	9,888	1,65
Ejemplo 3	18	9,984	11,46
Comparativo A	18	9,973	6,83

Tabla 2

Muestra	Días almacenamiento ^a	Etapa de curado	Mediciones del color			
			L*	a*	b*	ΔE
PTE-1	0	Antes	64,25	-6,30	12,23	20,40
		Después	82,58	-3,08	3,86	
Ejemplo 1	71	Antes	39,54	49,07	12,11	68,90
		Después	82,06	-5,10	9,83	
PTE-2	18	Antes	83,71	-10,73	18,13	12,79
		Después	84,00	-4,74	6,83	
Ejemplo 2	18	Antes	62,28	23,29	11,91	34,89
		Después	83,00	-4,57	7,63	
Comparativo A	18	Antes	83,49	-10,47	17,36	12,92
		Después	83,26	-4,33	5,99	
Ejemplo 3	18	Antes	79,46	-5,08	17,03	10,83
		Después	82,96	-4,44	6,81	
PTE-3	0	Antes	80,42	-7,13	29,63	15,63
		Después	80,88	-2,10	14,83	
Ejemplo 4	0	Antes	41,21	56,44	23,02	64,33
		Después	76,63	3,46	14,22	

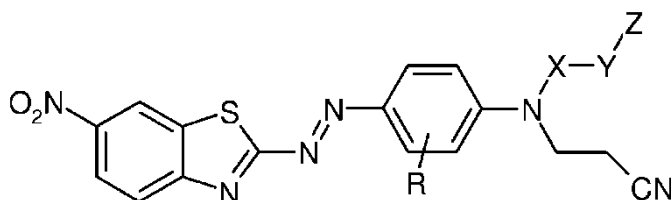
^a Número de días que se almacenó una muestra antes de la evaluación.

Tabla 3

Muestra	Tg (°C)	Densidad (kg/m ³ (g/cm ³))	Resistencia a combustible de aviación		
			Hinchamiento (%)	Aumento de peso (%)	Pérdida de peso (%)
PTE-1	-63	1190 (1,19)	20,6	13,5	4,4
Ejemplo 1	-63	1160 (1,16)	15,5	9,1	10,5
PTE-3	-55	1180 (1,18)	17,9	12,7	6,8
Ejemplo 4	-56	1160 (1,16)	15,6	11,6	1,4

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende un politiol; al menos un compuesto insaturado que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos; y un compuesto de tinte representado por la fórmula:



en donde

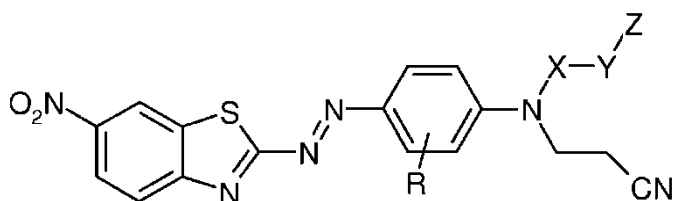
R es hidrógeno o alquilo;

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, un alqueno terminal, o un tiol.

2. La composición curable de la reivindicación 1, en donde Z es una acrilamida, un acrilato, o un metacrilato.
3. La composición curable de la reivindicación 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.
4. La composición curable de la reivindicación 3, en donde -X-Y-Z es -CH₂CH₂-O-C(O)-CH=CH₂, -CH₂CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CH₂, o -CH₂CH₂-O-C(O)-C(CH₃)₂NHC(O)-CH=CH₂.
5. La composición curable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que además comprende un iniciador de radicales libres.
6. La composición curable de la reivindicación 5, en donde el iniciador de radicales libres es un fotoiniciador.
7. La composición curable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el politiol es monomérico.
8. La composición curable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el politiol es oligomérico o polimérico.
9. La composición curable de la reivindicación 8, en donde el politiol es un oligómero o polímero preparado a partir de componentes que comprenden un ditio y un dieno o divinil éter.
10. La composición curable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el al menos un compuesto insaturado comprende dos dobles enlaces carbono-carbono, y en donde la composición curable además comprende un segundo compuesto insaturado que comprende tres dobles enlaces carbono-carbono.
11. La composición curable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que además comprende al menos uno de sílice, negro de carbono, carbonato cálcico, o silicato de aluminio.
12. Un sistema polimérico reticulado que comprende:
- un politiol reticulado con al menos un compuesto insaturado que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, o una combinación de los mismos; y un compuesto de tinte representado por la siguiente fórmula covalentemente incorporada en el sistema polimérico reticulado:



en donde

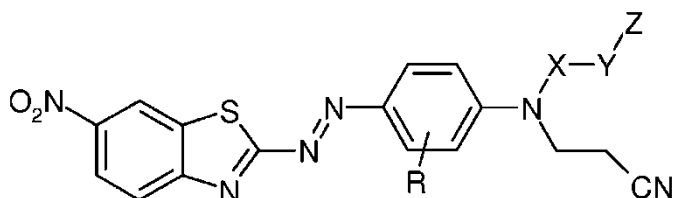
- 5 R es hidrógeno o alquilo;
X es alquileo;
Y es un enlace, éter, tioéter, amina, amida, éster, tioéster, carbonato, tiocarbonato, carbamato,
tiocarbamato, urea, tiourea, alquileo, arilalquileo, alquilarileno, o arileno, en donde alquileo,
10 arilalquileo, alquilarileno, y arileno son de forma opcional 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, un alquenilo terminal, o
un tiol.

15 13. Un sellante que comprende el sistema polimérico reticulado de la reivindicación 12.

14. Un método para indicar el curado en una composición curable, comprendiendo el método:

- 20 proporcionar la composición curable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el
compuesto está presente en la composición 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
25 composición curada tiene una segunda absorbancia a una longitud de onda que es diferente de
la primera absorbancia.

15. Un método de estabilización de una composición curable que comprende un politiol y al menos un
compuesto insaturado que comprende dos o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces
carbono-carbono, o una combinación de los mismos, comprendiendo el método añadir a la composición
30 un compuesto de tinte de la siguiente fórmula:



en donde

- 35 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,
40 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, un alquenilo terminal, o
un tiol,

45 en una cantidad suficiente para reducir un aumento en la viscosidad de la composición curable con
respecto a una composición comparativa que es la misma que la composición curable salvo que no
contiene el compuesto de tinte.