

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 035**

51 Int. Cl.:

**C08G 75/00** (2006.01)

**C08G 75/04** (2006.01)

**C09K 3/10** (2006.01)

**C09D 181/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2007 E 07761876 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 2027186**

54 Título: **Formulaciones de sellantes y encapsulantes eléctricos que comprenden politioles oligoméricos con funcionalidad tioéter**

30 Prioridad:

**05.05.2006 US 797985 P**

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

**11.03.2014**

73 Titular/es:

**PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)  
5430 SAN FERNANDO ROAD  
GLENDALE, CA 91203, US**

72 Inventor/es:

**SZYMANSKI, CHESTER J.;  
ANDERSON, LAWRENCE G. y  
MCCOLLUM, GREGORY J.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 447 035 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

Formulaciones de sellantes y encapsulantes eléctricos que comprenden politioles oligoméricos con funcionalidad tioéter

5

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden politioles oligoméricos con funcionalidad tioéter.

10

Los materiales poliméricos disponibles en el mercado que tienen suficiente contenido de azufre para mostrar propiedades sellantes y de resistencia a los combustibles deseables para sellantes aeroespaciales y compuestos de encapsulamiento eléctrico incluyen los polímeros de polisulfuro poliformal descritos, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 2.466.963, y los polímeros de politioéter poliéter que contienen una cadena lateral de alquilo descritos, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 4.366.307 de Singh et al. Los materiales útiles en este contexto también tienen las propiedades deseables de flexibilidad a bajas temperaturas caracterizada por una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y liquidez a temperatura ambiente.

15

Otra característica deseable en los polímeros adecuados para su uso en sellantes aeroespaciales es la resistencia a alta temperatura. Aunque incorporar azufre a enlaces de carbono en un polímero generalmente incrementa el rendimiento a alta temperatura, los engarces -S-S- en el esqueleto del polímero pueden dar lugar a una resistencia térmica comprometida.

20

Hay una necesidad en la técnica de composiciones, particularmente aquellas usadas en la industria aeroespacial, tales como formulaciones de sellantes y encapsulantes eléctricos, que puedan proporcionar una buena duración de la vida útil así como buenas propiedades de rendimiento, tales como resistencia a los combustibles, resistencia a la flexión, resistencia térmica y/o durabilidad durante su uso.

25

La presente invención se refiere a la formación de un sellante que comprende

1) un politiol oligomérico con funcionalidad tioéter que es el producto de reacción de

30

(a) un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales tiol que comprenden funcionalidad hidroxilo; y

(b) un compuesto que tiene funcionalidad de triple enlace; o que es el producto de reacción de

a) un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales tiol; y

35

b) un compuesto que tiene funcionalidad de triple enlace que comprende funcionalidad hidroxilo.

2) un agente de curado reactivo con el politiol oligomérico con funcionalidad tioéter; y

3) una carga, un promotor de la adhesión, un plastificante y/o un catalizador.

40

La presente invención se refiere a la formulación de sellante que comprende

1) un politiol oligomérico con funcionalidad tioéter que es el producto de reacción de

45

(a) un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales tiol que comprenden funcionalidad hidroxilo; y

(b) un compuesto que tiene funcionalidad de triple enlace; o que es el producto de reacción de

a) un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales tiol; y

50

b) un compuesto que tiene funcionalidad de triple enlace que comprende funcionalidad hidroxilo,

2) un agente de curado reactivo con el politiol oligomérico con funcionalidad tioéter; y

3) una carga, un promotor de la adhesión, un plastificante y/o un catalizador.

55

La presente invención se refiere además a una formulación de encapsulado eléctrico que comprende

1) un politiol oligomérico con funcionalidad tioéter que es el producto de reacción de

60

(a) un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales tiol; y

(b) un compuesto que tiene funcionalidad de triple enlace, en el que el compuesto (a) o el compuesto (b) comprendan funcionalidad hidroxilo.

2) un agente de curado reactivo con el politiol oligomérico con funcionalidad tioéter; y

3) una carga, un promotor de la adhesión, un plastificante y/o un catalizador.

65

Se pretende que los términos "oligómero", "oligomérico" y similares se refieran a compuestos preparados por polimerización por adición para producir un material que tiene unidades repetitivas y que tiene un peso molecular

promedio en número (Mn) de hasta 5000, tal como de hasta 2000, tal como de 200 a 1200. El peso molecular promedio en número puede determinarse por cromatografía de permeabilidad en gel usando un patrón de poliestireno. Los términos "sellante", "formulación sellante", "composición sellante" y similares se usan indistintamente en este documento así como lo son "formulación encapsulante", "formulación de encapsulante eléctrico" y similares. "Composiciones de la presente invención", "las presentes composiciones" y términos similares se refieren tanto a la formulación del sellante como a la formulación del encapsulante eléctrico.

En ciertas realizaciones, el compuesto que tiene funcionalidad de triple enlace será un compuesto con funcionalidad hidroxilo y el politiol oligomérico con funcionalidad tioéter tendrán grupos funcionales hidroxilo colgantes.

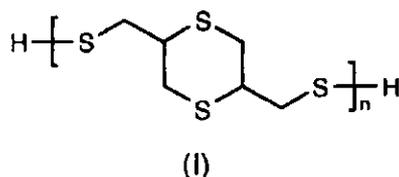
El compuesto (a) que tiene al menos dos grupos funcionales tiol puede comprender, por ejemplo, un politiol o sus mezclas. Un "politiol" como se usa en este documento se refiere a un ditiol o politiol superior. En ciertas realizaciones, el politiol comprende ditiol, y en ciertas realizaciones el politiol comprende una mezcla de ditiol y otro compuesto que tiene más de dos grupos funcionales tiol (politiol superior). Dichas mezclas pueden incluir mezclas de ditioles y/o mezclas de politioles superiores. Los grupos funcionales tiol (grupos -SH) son generalmente grupos terminales, aunque una proporción menor (como menos del 50 % o menos del 25 % de todos los grupos tiol) pueden ser colgantes a lo largo de una cadena. El compuesto (a) puede contener adicionalmente una porción menor (como de menos del 50 % o menos del 25 % de todos los grupos funcionales) de otra funcionalidad de hidrógeno activo (esto es, diferente del tiol), por ejemplo funcionalidad hidroxilo. El compuesto (a) puede ser lineal o ramificado y puede contener grupos cíclicos, alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo.

El compuesto (a) puede seleccionarse para producir un politiol oligomérico sustancialmente lineal. Por lo tanto, cuando el compuesto (a) comprende una mezcla de un ditiol y un compuesto que tiene más de dos grupos funcionales tiol, el compuesto que tiene más de dos grupos funcionales tiol puede estar presente en una cantidad que mantendrá la naturaleza lineal del polímero, tal como hasta un 10 por ciento en peso de la mezcla.

Los ditioles adecuados pueden incluir ditioles lineales o ramificados, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, heterocíclicos, poliméricos, oligoméricos y mezclas de los mismos. El ditiol puede comprender una diversidad de engarces incluyendo, pero sin limitación, engarces éter (-O-), engarces sulfuro (-S-), engarces polisulfuro (-S<sub>x</sub>-), donde la x es al menos 2, tal como de 2 a 4) y combinaciones de dichos engarces.

Los ejemplos no limitantes de los ditioles adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir, pero sin limitación, 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano, dimercaptoditilsulfuro (DMDS), etanoditiol, 3,6-dioxa-1,8-octanoditiol, di(2-mercaptoacetato) de etilenglicol, di(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, di(2-mercaptoacetato) de polietilenglicol y di(3-mercaptopropionato) de polietilenglicol, bencenoditiol, 4-terc-butil-bencenoditiol, 4,4'-tiodibencentiol, y mezclas de los mismos.

El ditiol puede incluir oligómeros de ditiol que tienen engarces disulfuro tales como los materiales representados por la siguiente fórmula gráfica I:



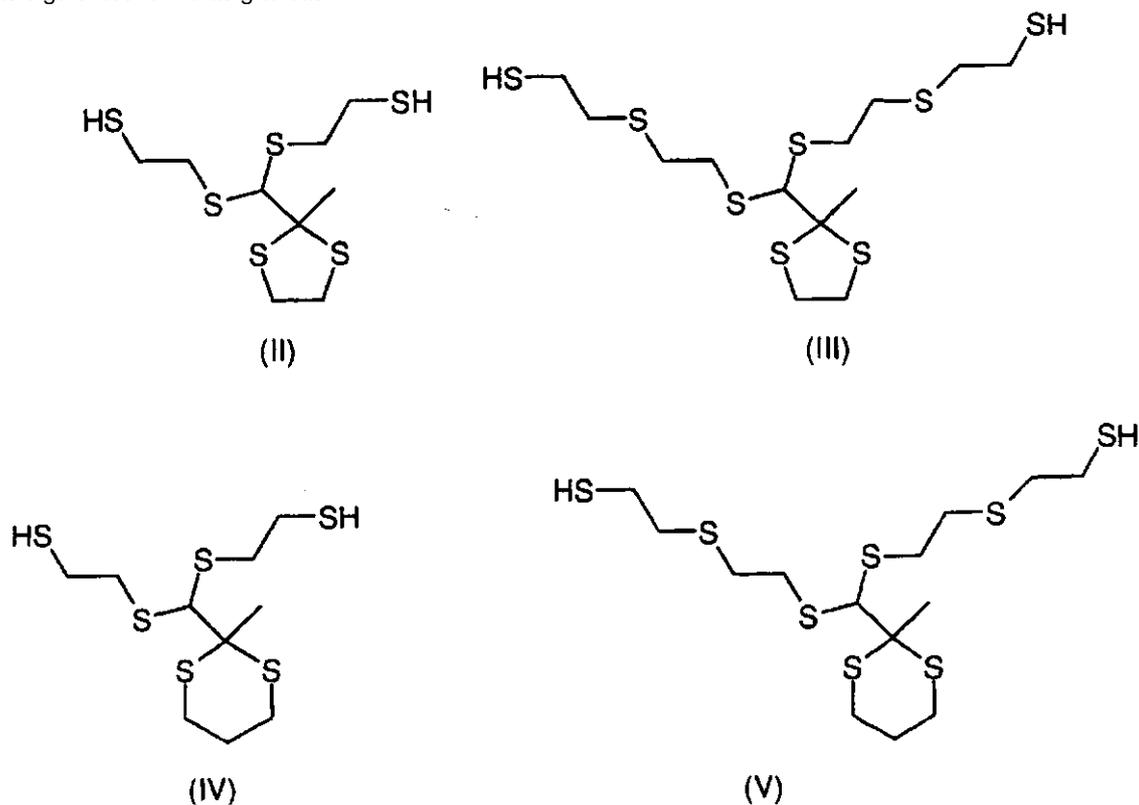
en la que n puede representar un número entero de 1 a 21.

Los oligómeros de ditiol representados por la Fórmula I pueden prepararse, por ejemplo, por la reacción de 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano con azufre en presencia de un catalizador básico, como se conoce en la técnica.

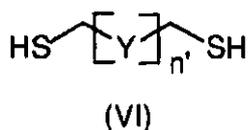
La naturaleza del grupo SH en los politioles es tal que el acoplamiento oxidativo puede ocurrir fácilmente, dando lugar a la formación de engarces disulfuro (es decir, enlaces -S-S-). Diversos agentes oxidantes pueden dar lugar a este acoplamiento oxidativo. El oxígeno en el aire puede, en determinados casos, dar lugar a este acoplamiento oxidativo durante el almacenamiento del politiol. Se cree que un posible mecanismo para el acoplamiento oxidativo de los grupos tiol incluye la formación de radicales tiolo, seguido del acoplamiento de dichos radicales tiolo, para formar engarces disulfuro. Se cree además que la formación de un engarce disulfuro puede ocurrir en condiciones que den lugar a la formación de un radical tiolo, incluyendo, pero sin limitación, condiciones de reacción que incluyan iniciación por radicales libres. Los politioles para su uso como compuesto (a) en la preparación de politioles de la presente invención pueden incluir especies que comprenden engarces disulfuro formados durante el almacenamiento.

Los politioles para su uso como compuesto (a) en la preparación de los politioles oligoméricos usados en ciertas realizaciones de la presente invención también pueden incluir especies que comprenden engarces disulfuro formados durante la síntesis del politiol.

En ciertas realizaciones, el ditiol para su uso en la presente invención puede incluir al menos un ditiol representado por las siguientes fórmulas gráficas:



- 5 Los ditiolos que contienen sulfuros que comprenden 1,3-ditiolano (por ejemplo, las fórmulas II y III) o 1,3-ditiano (por ejemplo, las fórmulas IV y V) se pueden preparar haciendo reaccionar dicloroacetona asimétrica con dimercaptano, y haciendo reaccionar después el producto de reacción con dimercaptoalquilsulfuro, dimercaptano o mezclas de los mismos, como se describe en la patente de Estados Unidos 7.009.032 B2.
- 10 Los ejemplos no limitantes de dimercaptanos adecuados para su uso en la reacción con dicloroacetona asimétrica incluyen, pero sin limitación, los materiales representados por la siguiente fórmula VI:



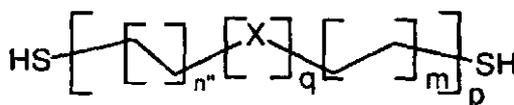
- 15 en la que Y puede representar CH<sub>2</sub> o (CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>), y n' puede ser un número entero de 0 a 5. El dimercaptano para la reacción con dicloroacetona asimétrica en la presente invención puede elegirse entre, por ejemplo, etanoditiol, propanoditiol, y mezclas de los mismos.

20 La cantidad de dicloroacetona asimétrica y dimercaptano adecuados para llevar a cabo la reacción descrita anteriormente pueden variar. Por ejemplo, la dicloroacetona asimétrica y el dimercaptano pueden estar presentes en la mezcla en una cantidad tal que la proporción molar de dicloroacetona y dimercaptano pueda ser de entre 1:1 a 1:10.

Las temperaturas adecuadas para hacer reaccionar dicloroacetona asimétrica con dimercaptano pueden variar, normalmente de 0 a 100 °C.

25 Los ejemplos no limitantes de dimercaptanos adecuados para su uso en la reacción con el producto de reacción de dicloroacetona asimétrica y dimercaptano pueden incluir, pero sin limitación, los materiales representados por la fórmula general VI anterior, dimercaptanos aromáticos, dimercaptanos de cicloalquilo, dimercaptanos heterocíclicos, dimercaptanos ramificados, y mezclas de los mismos.

30 Los ejemplos no limitantes de dimercaptoalquilsulfuros adecuados para su uso en la reacción con el producto de la reacción de dicloroacetona asimétrica y dimercaptano incluyen, pero sin limitación, los materiales representados por la siguiente fórmula:



(VII)

en la que X puede representar O, S o Se, y n" puede ser un número entero de 0 a 10, m puede ser un número entero de 0 a 10, p puede ser un número entero de 1 a 10 y q puede ser un número entero de 0 a 3, con la condición de que (m + n") sea un número entero de 1 a 20.

5

Los ejemplos no limitantes de dimercaptoalquilsulfuros adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir dimercaptoalquilsulfuros ramificados.

10

La cantidad de dimercaptano, dimercaptoalquilsulfuro o mezclas de los mismos, adecuada para reaccionar con el producto de reacción de dicloroacetona asimétrica y dimercaptano, puede variar. Normalmente, el dimercaptano, dimercaptoalquilsulfuro, o una mezcla de los mismos, puede estar presente en la mezcla de reacción en una cantidad tal que la proporción equivalente de producto de reacción y dimercaptano, dimercaptoalquilsulfuro, o una mezcla de los mismos, puede ser de 1:1,01 a 1:2. Además, las temperaturas adecuadas para llevar a cabo esta reacción pueden variar dentro del intervalo de 0 a 100 °C.

15

La reacción de dicloroacetona asimétrica con dimercaptano puede realizarse en presencia de un catalizador ácido. El catalizador ácido puede seleccionarse de entre una gran diversidad conocida en la técnica, tales como, pero sin limitación, ácidos de Lewis y ácidos de Bronsted. Los ejemplos no limitantes de catalizadores ácidos adecuados pueden incluir aquellos descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, 1992, Volumen A21, páginas 673 a 674. El catalizador ácido se elige frecuentemente entre eterato de trifluoruro de boro, cloruro de hidrógeno, ácido toluenosulfónico, y mezclas de los mismos. La cantidad de catalizador ácido puede variar del 0,01 al 10 por ciento en peso de la mezcla de reacción.

20

25

El producto de reacción de dicloroacetona asimétrica y dimercaptano, como alternativa, puede hacerse reaccionar con dimercaptoalquilsulfuro, dimercaptano o mezclas de los mismos en presencia de una base. La base puede seleccionarse de entre una gran diversidad conocida en la técnica, tales como, pero sin limitación, bases de Lewis y bases de Bronsted. Los ejemplos no limitantes de bases adecuadas pueden incluir aquellos descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, 1992, Volumen A21, páginas. 673 a 674. La base es a menudo hidróxido sódico. La cantidad de base puede variar. Normalmente, una proporción equivalente de base y producto de reacción de la primera reacción puede ser de 1:1 a 10:1.

30

35

La reacción de dicloroacetona asimétrica con dimercaptano puede realizarse en presencia de un disolvente. El disolvente puede seleccionarse de entre, pero sin limitación, disolventes orgánicos. Los ejemplos no limitantes de disolventes adecuados pueden incluir, pero sin limitación, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, éter dietílico, benceno, tolueno, ácido acético y mezclas de los mismos.

40

En otra realización, el producto de reacción de dicloroacetona asimétrica y dimercaptano puede hacerse reaccionar con dimercaptoalquilsulfuro, dimercaptano o mezclas de los mismos en presencia de un disolvente, donde el disolvente puede seleccionarse entre, pero sin limitación, disolventes orgánicos. Los ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos adecuados pueden incluir alcoholes tales como, pero sin limitación, metanol, etanol y propanol, disolventes de hidrocarburos aromáticos tales como, pero sin limitación, benceno, tolueno y xileno, cetonas tales como, pero sin limitación, metil etil cetona; agua y mezclas de los mismos.

45

La cantidad de disolvente puede variar ampliamente, del 0 al 99 por ciento en peso de la mezcla de reacción. Como alternativa, las reacciones pueden realizarse solas, es decir, sin disolvente.

50

La reacción de dicloroacetona asimétrica con dimercaptano puede también llevarse a cabo en presencia de un reactivo de deshidratación. El reactivo de deshidratación puede seleccionarse de entre una gran variedad conocida en la técnica. Los reactivos de deshidratación adecuados para su uso en esta reacción pueden incluir, pero sin limitación, sulfato de magnesio. La cantidad de reactivo de deshidratación puede variar ampliamente de acuerdo con la estequiometría de la reacción de deshidratación.

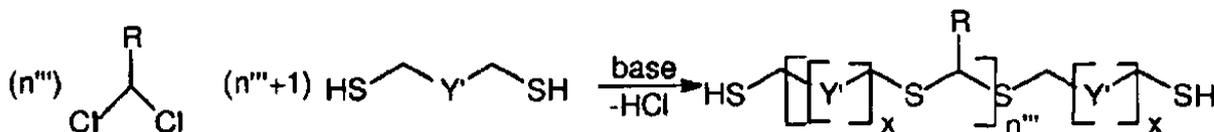
55

El compuesto (a) que tiene al menos dos grupos funcionales tiol usado para preparar el politiol oligomérico usado en ciertas realizaciones de la presente invención puede prepararse en determinadas realizaciones no limitantes haciendo reaccionar 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano con dimercaptodietilsulfuro para producir dimercapto-1,3-ditiolano derivado de la fórmula III. Como alternativa, se puede hacer reaccionar 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiolano con 1,2-etanoditíol para producir dimercapto-1,3-ditiolano derivado de la fórmula II. Se puede hacer reaccionar 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiano con dimercaptodietilsulfuro para producir dimercapto-1,3-ditiano derivado de la fórmula V. También, se puede hacer reaccionar 2-metil-2-diclorometil-1,3-ditiano con 1,2-etanoditíol para producir

dimercapto-1,3-ditiano derivado de la fórmula IV.

Otro ejemplo no limitativo de un ditiol adecuado para su uso como compuesto (a) en la preparación del politiol oligomérico usado en ciertas realizaciones de la presente invención puede incluir al menos un ditiol oligomérico preparado haciendo reaccionar un derivado de dicloro con dimercaptoalquilsulfuro como sigue en el Esquema de Reacción A:

**Esquema de reacción A**



en la que R puede representar CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CO, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, cicloalquilo, arilo alquilo, o alquil-CO; Y' puede representar alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, cicloalquilo, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>(S)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>(Se)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>(Te)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub> donde m' puede ser un número entero de 1 a 5 y, p' y q' pueden cada uno ser un número entero de 1 a 10; n''' puede ser un número entero de 1 a 20; y x puede ser un número entero de 0 a 10,

La reacción del derivado de dicloro con dimercaptoalquilsulfuro puede realizarse en presencia de una base. Las bases adecuadas incluyen cualquiera conocida para los expertos en la materia además de aquellas indicadas anteriormente.

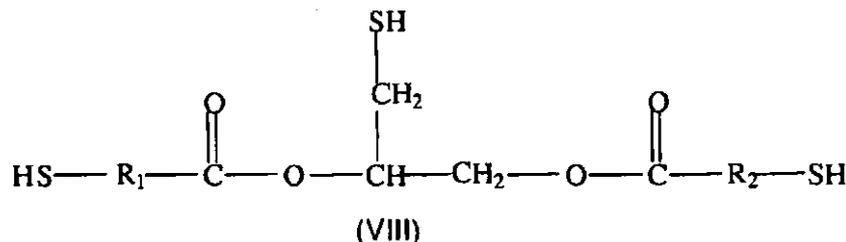
La reacción del derivado del dicloro con dimercaptoalquilsulfuro puede realizarse en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Los catalizadores de transferencia de fase para su uso en la presente invención son conocidos y variados. Los ejemplos no limitativos pueden incluir, pero sin limitación, sales de tetraalquilamonio y sales de tetraalquilsfosonio. Esta reacción a menudo se lleva a cabo en presencia de bromuro de tetrabutilsfosonio como catalizador de transferencia de fase. La cantidad de catalizador de transferencia de fase puede variar ampliamente, del 0 al 50 por ciento equivalente, o del 0 al 10 por ciento equivalente, o del 0 al 5 por ciento equivalente, en relación a los reactivos dimercaptoalquilsulfuro.

El compuesto (a) que tiene al menos dos grupos funcionales tiol puede además contener funcionalidad hidroxilo. Los ejemplos no limitativos de materiales politiol con grupos hidroxilo pueden incluir, pero sin limitación, bis(2-mercaptoacetato) de glicerina, bis(3-mercaptopropionato) de glicerina, 1,3-dimercapto-2-propanol, 2,3-dimercapto-1-propanol, bis(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, bis(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, bis(2-mercaptoacetato), tris(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, bis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tris(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, y mezclas de los mismos.

Además de los ditiolos desvelados anteriormente, determinados ejemplos de ditiolos adecuados para su uso como, o en la preparación del compuesto (a) pueden incluir 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, dipentenodimercaptano, etilciclohexiditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro (DMDS), dimercaptodietilsulfuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, 3,6-dioxa-1,8-octanoditiol, 1,5-dimercapto-3-oxapentano, 2,5-dimercaptometil-1,4-ditiano (DMMD), di(2-mercaptoacetato) de etilenglicol, di(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, y mezclas de los mismos.

Los politioles trifuncionales o de mayor funcionalidad para su uso en el compuesto (a) pueden seleccionarse de entre una gran diversidad conocida en la técnica. Los ejemplos no limitativos pueden incluir tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tris(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, y/o bis(2-mercaptoacetato) de tioglicerol.

Por ejemplo, el politiol puede elegirse entre los materiales representados por la siguiente fórmula VIII,



en la que cada R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> puede elegirse independientemente entre alquileno de cadena lineal o ramificada, alquileno cíclico, fenileno y fenileno sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>. Los ejemplos no limitantes de alquileno de cadena lineal o ramificada pueden incluir, pero sin limitación, metileno, etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,2-butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno, octadecileno e

icosileno. Los ejemplos no limitantes de alquilenos cíclicos pueden incluir, pero sin limitación, ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno, ciclooctileno, y derivados sustituidos con alquilo de los mismos. Los grupos de engarce divalente  $R_1$  y  $R_2$  pueden elegirse entre metileno, etileno, fenileno, y fenileno sustituido con alquilo, tales como fenileno sustituido con metilo, etilo, propilo, isopropilo y nonilo.

5 En realizaciones particulares, el compuesto (a) que tiene al menos dos grupos funcionales tiol puede prepararse haciendo reaccionar juntos (1) cualquiera de los ditioles mencionados anteriormente y (2) un compuesto que tiene al menos dos dobles enlaces (por ejemplo, un dieno). Dichos compuestos que tienen al menos dos dobles enlaces se describen en más detalle a continuación, así como los métodos de reacción.

10 El compuesto (b) que tiene funcionalidad de triple enlace para preparar el politiol oligomérico usado en la presente invención puede comprender cualquier grupo alquino conocido por los expertos en la materia. En ciertas realizaciones, el alquino comprende un alquino con funcionalidad hidroxilo, tal como cualquiera de los conocidos en la técnica. Ya que un triple enlace puede reaccionar dos veces con un grupo funcional tiol, para los fines de la  
15 presente invención un enlace triple se entiende como igual a dos equivalentes de un doble enlace cuando se determina la estequiometría de la reacción.

Los ejemplos no limitativos adecuados de compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen funcionalidad de triple enlace incluyen alcohol propargílico, 2-butin-1,4-diol, 3-butin-2-ol, 3-hexin-2,5-diol, y/o mezclas de los mismos. Una parte de los grupos funcionales hidroxilo en el compuesto (b) pueden estar esterificados. Por ejemplo, una parte del compuesto (b) puede comprender un éster con funcionalidad alquino de un ácido  $C_1$ - $C_{12}$  carboxílico tal como acetato de propargilo, propionato de propargilo, benzoato de propargilo, y similares.

En la preparación del politiol oligomérico usado en ciertas realizaciones de la presente invención, la proporción entre grupos funcionales tiol en el compuesto (a) y triples enlaces en el compuesto (b) varía normalmente de entre 1,01:1 a 2,0:1, tal como de 1,5:1 a 2,0:1.

Para preparar los politioles oligoméricos usados en ciertas realizaciones de la presente invención, la reacción del compuesto (a) con los compuestos que contienen triple enlace (b) puede realizarse en presencia de un iniciador por radicales. Los iniciadores por radicales adecuados para su uso en la presente invención pueden variar ampliamente y pueden incluir aquellos conocidos por un experto habitual en la técnica. Los ejemplos no limitantes de iniciadores por radicales pueden incluir, pero sin limitación, iniciadores por radicales libres tipo azo o peróxido tales como azobiscalcalenonitrilos. El iniciador por radicales libres puede ser azobiscalcalenonitrilo, que está disponible en el mercado comercializado por DuPont en su línea VAZO. Se pueden usar también VAZO, VAZO-52, VAZO-64, VAZO-67, VAZO-88 y mezclas de los mismos como iniciadores por radicales, por ejemplo.

La selección del iniciador por radicales libres puede depender de temperatura de la reacción. La temperatura de reacción puede variar, por ejemplo, desde temperatura ambiente hasta 100 °C. Se puede usar VAZO 52 a una temperatura de 50-60 °C. Se puede usar VAZO 64 y VAZO 67 a una temperatura de 60-70 °C, y se puede usar VAZO 88 a una temperatura de 70-100 °C.

La cantidad de iniciador por radicales libres usado en la reacción de la presente invención puede variar ampliamente y puede depender del iniciador por radicales libres seleccionado. Normalmente, el iniciador por radicales libres está presente en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso de la mezcla de reacción.

La reacción del compuesto (a) con el compuesto que contiene triple enlace (b) puede realizarse en una diversidad de condiciones de reacción. Tales condiciones pueden depender del grado de reactividad del compuesto que contiene triple enlace y de la estructura deseada del oligómero de politiol resultante. En un esquema de reacción, los reactivos y el iniciador por radicales pueden combinarse entre sí mientras se calienta la mezcla. Como alternativa, el compuesto que contiene triple enlace puede añadirse en cantidades relativamente pequeñas durante un periodo de tiempo a una mezcla de politiol e iniciador por radicales a una determinada temperatura. También, el compuesto que contiene triple enlace puede combinarse con el compuesto (a) que tiene al menos dos grupos funcionales tiol de manera escalonada bajo iniciación por radicales.

55 Ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a una formulación sellante que comprende un politiol oligomérico con funcionalidad tioéter preparado haciendo reaccionar juntos:

- (a) un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales tiol como se ha descrito anteriormente;
- (b) un compuesto que tiene al menos funcionalidad de triple enlace como se ha descrito anteriormente; en el que el compuesto (a) o el compuesto (b) comprenden funcionalidad hidroxilo; y
- (c) un compuesto que tiene al menos dos dobles enlaces.

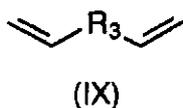
El compuesto (a) que tiene al menos dos grupos funcionales tiol puede ser cualquier politiol oligomérico con funcionalidad tioéter, incluyendo aquellos descritos anteriormente. En ciertas realizaciones, el compuesto (a) comprende un producto de reacción de (1) cualquiera de los ditioles mencionados anteriormente, y (2) un compuesto que tiene al menos dos dobles enlaces que puede ser el mismo o diferente del compuesto (c). El compuesto (b) con

funcionalidad de triple enlace pueden ser cualquier compuesto de ese tipo, incluyendo aquellos descritos anteriormente. En ciertas realizaciones, el compuesto que tiene funcionalidad de triple enlace será un grupo con funcionalidad hidroxilo, por lo que el politiol tendrá grupos funcionales hidroxilo colgantes.

- 5 El compuesto (c) tiene al menos dos dobles enlaces. Los compuestos adecuados que comprenden dos dobles enlaces incluyen, pero sin limitación, dienos no cíclicos, incluyendo dienos alifáticos no cíclicos de cadena lineal o ramificada, dienos que comprenden anillos no aromáticos, incluyendo dienos que comprenden anillos no aromático donde los dobles enlaces pueden estar contenidos entre el anillo o no contenidos entre el anillo o cualquier combinación de los mismos, y en el que el dieno que contiene anillos no aromáticos puede contener grupos no aromáticos monocíclicos o grupos no aromáticos policíclicos o combinaciones de los mismos, dienos que comprenden anillos aromáticos, dienos que comprenden anillos heterocíclicos y/o dienos que comprenden cualquier combinación de tales grupos cíclicos y/o no cíclicos. Los dienos pueden contener opcionalmente engarces de tioéter, disulfuro, polisulfuro, sulfona, éster, tioéter, carbonato, tiocarbonato, uretano, o tiouretano, o sustituyentes de halógeno, o combinaciones de los mismos, a condición de que los dienos contengan al menos algunos dobles enlaces capaces de llevar a cabo la reacción con grupos SH de un politiol, y formar enlaces covalentes C-S. En ciertas realizaciones el compuesto (c) que contiene al menos dos dobles enlaces comprende una mezcla de dienos que son diferentes unos de otros.

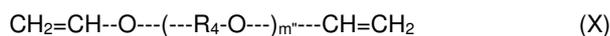
20 El compuesto (c) que tiene al menos dos dobles enlaces puede comprender dienos acíclicos no conjugados, éteres polivinílicos acíclicos, (met)acrilatos de alilo, (met)acrilatos de vinilo, ésteres de di(met)acrilato de dioles, ésteres de di(met)acrilato de ditioles, ésteres de di(met)acrilato de poli(alquilenglicol)dioles, dienos no aromáticos monocíclicos, dienos no aromáticos policíclicos, dienos que contienen anillos aromáticos, ésteres de dialilo de ácidos dicarboxílicos de anillo aromático, ésteres de divinilo de ácidos dicarboxílicos de anillo aromático, y/o mezclas de los mismos. "(Met)acrilato" y términos similares serán entendidos por los expertos en la materia tanto referidos a metacrilato como al correspondiente acrilato.

Los ejemplos no limitantes de dienos acíclicos no conjugados pueden incluir aquellos representados por la siguiente fórmula IX:



- 30 en la que R<sub>3</sub> puede representar un radical alquileo saturado divalente C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> lineal o ramificado, o un radical orgánico divalente C<sub>2</sub> a C<sub>30</sub> incluyendo grupos tales como, pero sin limitación, aquellos que comprenden éter, tioéter, éster, tioéter, cetona, polisulfuro, sulfona y combinaciones de los mismos. Los dienos acíclicos no conjugados pueden seleccionarse entre 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno y mezclas de los mismos.

- 35 Los ejemplos no limitantes de éteres acíclicos de polivinilo adecuados pueden incluir aquellos representados por la siguiente fórmula X:



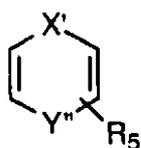
- 40 en la que R<sub>4</sub> puede ser n-alquileo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, UN grupo alquileo ramificado C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, o  $-\text{[(CH}_2\text{---)}_p\text{---O---]}_q\text{---CH}_2\text{---}$ , r--, m" puede ser un número racional de 0 a 10, frecuentemente 2; p" puede ser un número entero de 2 a 6, q" puede ser un número entero de 1 a 5 y r' puede ser un número entero de 2 a 10,

- 45 Los ejemplos no limitantes de monómeros de éter de polivinilo adecuados para su uso pueden incluir, pero sin limitación, monómeros de éter de divinilo, tales como etilenglicol éter de divinilo, divinil éter de dietilenglicol, divinil éter de trietilenglicol, y mezclas de los mismos.

- 50 Los ésteres de di(met)acrilato de dioles lineales pueden incluir, pero sin limitación, di(met)acrilato de etanodiol, dimetacrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 1,2-propanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,2-butanodiol, y mezclas de los mismos.

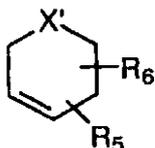
- 55 Los ésteres di(met)acrilato de ditioles pueden incluir, pero sin limitación, di(met)acrilato de 1,2-etanoditiol incluyendo oligómeros de los mismos, di(met)acrilato de sulfuro de dimercaptodietilo (di(met)acrilato de 2,2'-tioetanoditiol) incluyendo oligómeros del mismo, di(met)acrilato de 3,6-dioxa-1,8-octanoditiol incluyendo oligómeros del mismo, di(met)acrilato de éter de 2-mercaptoetilo incluyendo oligómeros del mismo, di(met)acrilato de 4,4'-tiodibencenotiol, y mezclas de los mismos.

Otros ejemplos no limitantes de dienos adecuados pueden incluir, pero sin limitación, dienos alifáticos monocíclicos tal como los representados por la siguiente fórmula XI:



(XI)

en la que cada uno de X' e Y'' puede representar independientemente un radical alquileo divalente saturado C<sub>1-10</sub>; o un radical alquileo divalente saturado C<sub>1-5</sub>, que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo de azufre, oxígeno y silicio además del carbono y átomos de hidrógeno; y R<sub>5</sub> puede representar H, o alquilo C<sub>1-C10</sub>; y aquellos representados por la siguiente fórmula gráfica XII:

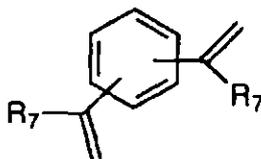


(XII)

en la que X' y R<sub>5</sub> pueden ser como se ha definido anteriormente y R<sub>6</sub> puede representar alqueno C<sub>2-C10</sub>. Los dienos alifáticos monocíclicos pueden incluir 1,4-ciclohexadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, dipenteno y terpineno.

- 10 Los ejemplos no limitantes de dienos alifáticos policíclicos pueden incluir, pero sin limitación, 5-vinil-2-norborneno; 2,5-norbornadieno; dicitopentadieno y mezclas de los mismos.

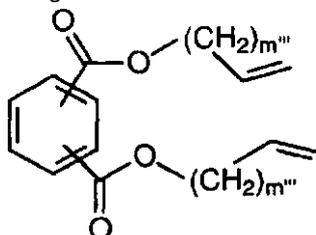
Los ejemplos no limitantes de dienos que contienen anillos aromáticos pueden incluir, pero sin limitación, aquellos representados por la siguiente fórmula gráfica XIII:



(XIII)

- 15 en la que R<sub>7</sub> puede representar hidrógeno o metilo. Los dienos que contienen anillos aromáticos pueden incluir monómeros tales como diisopropenil benceno, divinil benceno y mezclas de los mismos.

- 20 Los ejemplos de ésteres de ácidos dicarboxílicos dialílicos de anillo aromático pueden incluir, pero sin limitación, aquellos representados por la siguiente fórmula gráfica XIV:



(XIV)

en la que cada m''' puede ser independientemente un número entero de 0 a 5. Los ésteres de ácidos dicarboxílicos dialílicos de anillo aromático pueden incluir ftalato de o-dialilo, ftalato de m-dialilo, ftalato de p-dialilo y mezclas de los mismos.

- 25 En ciertas realizaciones, el compuesto (c) que tiene al menos dos dobles enlaces comprende 5-vinil-2-norborneno, divinil éter de etilenglicol, divinil éter de dietilenglicol, divinil éter de trietilenglicol, divinil éter de butanodiol, vinilciclohexeno, 4-vinil-1-ciclohexeno, dipenteno, terpineno, dicitopentadieno, ciclododecadieno, ciclooctadieno, 2-ciclopenten-1-il-éter, 2,5-norbornadieno, divinilbenceno incluyendo pero sin limitación 1,3-divinilbenceno, 1,2-divinilbenceno, y/o 1,4-divinilbenceno, diisopropenilbenceno incluyendo, pero sin limitación, 1,3-diisopropenilbenceno, 1,2- diisopropenilbenceno, y/o 1,4- diisopropenilbenceno, (met)acrilato de alilo, di(met)acrilato de etanodiol, di(met)acrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 1,2-propanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol,
- 30

di(met)acrilato de 1,2-butanodiol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de dimercaptodietilsulfuro, di(met)acrilato de 1,2-etanodiol, y/o mezclas de los mismos.

5 Otros ejemplos no limitativos de monómeros de di(met)acrilato adecuados incluyen, pero sin limitación, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 2,3-dimetil-1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de tetrapropilenglicol, di(met)acrilato de hexanodiol etoxilado, di(met)acrilato de hexanodiol propoxilado, di(met)acrilato de neopentil glicol, di(met)acrilato de neopentil glicol alcoxilado, di(met)acrilato de hexilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de tiodietilenglicol alcoxilado, di(met)acrilato de trimetilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de neopentil glicol alcoxilado, di(met)acrilato de pentanodiol, di(met)acrilato de ciclohexano dimetanol, y di(met)acrilato de bis-fenol A etoxilado y/o mezclas de los mismos.

15 Pueden usarse también agentes de polifuncionalización en la preparación de politioles, incluyendo, pero sin limitación, agentes de trifuncionalización, como trialilcianurato (TAC), trialil éter de trimetanol propano y trialil triazina. Estos agentes de trifuncionalización pueden dar lugar a polímeros que tienen funcionalidades medias de 2,05 a 3,0, como de 2,1 a 2,6. Pueden conseguirse intervalos más amplios de funcionalidad media usando agentes tetrafuncionales o de polifuncionalidad superior. El uso de agentes polifuncionalizantes se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 6.509.418.

20 En ciertas realizaciones, el compuesto (b) se hace reaccionar con un primer dieno antes de la reacción con el compuesto (c). Se puede usar cualquier dieno para el primer dieno, incluyendo, pero sin limitación, aquellos descritos en este documento. El primer dieno y el compuesto (c) puede ser el mismo o diferente. En ciertas realizaciones el primer dieno y/o el compuesto (c) comprenden un éter de vinilo. "Éter de vinilo" incluye cualquier compuesto que comprenda un resto de éter de vinilo o derivado del mismo incluyendo, pero sin limitación, aquellos descritos en este documento. Son particularmente adecuados el éter de vinilo y divinil éter de dietilenglicol.

30 En la preparación del politiol oligomérico usado en ciertas realizaciones de la presente invención, los reactivos (a), (b), y (c) pueden hacerse reaccionar todos simultáneamente (como en un proceso "en un solo recipiente") o mezclarse juntos gradualmente en diversas combinaciones. Por ejemplo, el compuesto (a) puede hacerse reaccionar en primer lugar con el compuesto (b) que tiene funcionalidad de triple enlace como se discutió anteriormente en un primer recipiente de reacción para producir un primer producto de reacción, seguido de la adición del compuesto (c) que tiene al menos dos dobles enlaces a la mezcla de reacción para reaccionar con el primer producto de reacción y producir el politiol oligomérico de la presente invención (o adición del primer producto de reacción a un segundo recipiente de reacción que contiene el compuesto (c)). Como alternativa, el compuesto (a) puede hacerse reaccionar en primer lugar con el compuesto (c) que tiene al menos dos dobles enlaces para producir un primer producto de reacción, seguido de la adición del compuesto (b) para producir el politiol oligomérico. En esta realización, se puede opcionalmente añadir, simultáneamente con o después del compuesto (b), un compuesto adicional (c) que tiene al menos dos dobles enlaces, que puede ser el mismo que o diferente de aquel que se hizo reaccionar anteriormente con el compuesto (a) para formar el primer producto de reacción.

45 Cuando el compuesto (a) se combina primero con el compuesto (c), se cree que reaccionan a través de una reacción de tipo tiol-eno de los grupos SH de (a) con los grupos de doble enlace de (c) aunque los inventores no desean quedar ligados a este mecanismo. Dichas reacciones pueden tener lugar normalmente en presencia de un iniciador por radicales como se ha mencionado anteriormente, o en presencia de un catalizador básico, particularmente cuando el compuesto (c) comprende un compuesto que tiene al menos un doble enlace de tipo (met)acrilato. Los catalizadores básicos adecuados para su uso en esta reacción pueden variar ampliamente y pueden seleccionarse entre aquellos conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitativos pueden incluir bases de amina terciaria tales como 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU) y N,N-dimetilbencilamina. La cantidad de catalizador básico usada puede variar ampliamente, pero normalmente está presente en una cantidad que varía del 0,001 al 5,0 % en peso de la mezcla de (a) y (c).

55 La relación estequiométrica de la suma del número de equivalentes tiol de todos los politioles presentes (compuesto (a)) a la suma del número de equivalentes de todos los enlaces dobles presentes (incluyendo la funcionalidad de alquino eficaz como dos equivalentes de doble enlace como se discutió anteriormente) es normalmente mayor de 1:1. En realizaciones no limitantes, dicha relación puede estar dentro del intervalo de más de 1:1 a 3:1, o de 1,01:1 a 3:1, o de 1,01:1 a 2:1, o de 1,05:1 a 02:01, o de 1,1: 1 a 1,5:1, o de 1,25:1 a 1,5:1.

60 Diversos métodos para hacer reaccionar monómeros de éter de polivinilo y uno o más materiales ditiol se describen con detalle en la patente de Estados Unidos 6.509.418B1, desde la columna 4, línea 52 hasta la columna 8, línea 25. Diversos métodos para hacer reaccionar sulfuro de alilo y dimercaptodietilsulfuro se describen con detalle en el documento WO 03/042270, desde la página 2, línea 16 hasta la página 10, línea 7. Diversos métodos para hacer reaccionar un ditiol y un anillo alifático que comprende dieno no conjugado en presencia de un iniciador por radicales libres se describen con detalle en el documento WO/01/66623A1, desde la página 3, línea 19 hasta la página 6, línea 11.

Al hacer reaccionar los compuestos (a) y (c), puede ser ventajoso usar uno o más iniciadores por radicales libres. Los ejemplos no limitantes de iniciadores por radicales libres adecuados pueden incluir compuestos azo, tales como azobis-nitrilo, compuestos tales como, pero sin limitación, azo(bis)isobutironitrilo (AIBN), peróxidos orgánicos tales como, pero sin limitación, peróxido de benzoylo y peróxido de t-butilo, peróxidos inorgánicos y generadores de radicales libres similares.

Como alternativa, la reacción de los compuestos (a) y (c) puede efectuarse tanto por irradiación con luz ultravioleta como con o sin un resto fotoiniciador.

La mezcla de (a) y (c) se puede hacer reaccionar durante un periodo de tiempo de entre 1 hora a 5 días y a una temperatura de 20 °C a 100 °C. A menudo, la mezcla se calienta hasta un valor teórico predeterminado para la obtención de un contenido de SH.

La proporción estequiométrica de la suma del número de equivalentes de grupos funcionales de triple enlace en el compuesto (b) a la suma del número de equivalentes de dobles enlaces en el compuesto (c) se encuentra frecuentemente dentro del intervalo de entre 0,01:0,99 a 1,00:0, o entre 0,10:0,90 a 1,00:0, o entre 0,20:0,80 a 1,00:0.

Como se ha indicado anteriormente, la formulación sellante además comprende un agente de curado reactivo con el politol con funcionalidad tioéter. Los agentes de curado adecuados incluyen, pero sin limitación, olefinas, acrilatos, óxidos metálicos, epoxis y mezclas apropiadas de los mismos. Podrá apreciarse que el agente de curado reaccionará con el politol para dar lugar a una composición curada. Los epóxidos adecuados incluyen, pero sin limitación, poliepóxidos o resinas con funcionalidad epoxi, por ejemplo, diepóxido de hidantoína, epóxidos de bisfenol-A, epóxidos de bisfenol-F, epóxidos tipo novolac, poliepóxidos alifáticos, y cualquiera de las resinas fenólicas e insaturadas epoxidadas. En ciertas realizaciones, la mayoría del epóxido, es decir, mayor del 50 %, mayor del 70 % o incluso mayor del 90 % es difuncional. Se cree que la difuncionalidad contribuye a la calidad elastomérica de la presente composición, aunque los inventores no desean estar limitados a cualquier mecanismo. Otros agentes de curado de utilidad incluyen compuestos insaturados tales como ésteres acrílicos y metacrílicos de polioles disponibles en el mercado, compuestos insaturados de resina sintéticos o naturales, TAC, y derivados olefínicos terminados de los presentes politioles. Además, los agentes de curado útiles pueden ser obtenidos a través de acoplamiento oxidativo de los grupos tiol usando peróxidos orgánicos e inorgánicos (por ejemplo, MnO<sub>2</sub>) conocidos para los expertos en la materia. La selección de un agente de curado concreto puede afectar a la T<sub>g</sub> de la composición curada. Por ejemplo, los agentes de curado que tienen una T<sub>g</sub> significativamente más baja que la T<sub>g</sub> del politioéter pueden reducir la T<sub>g</sub> de la composición curada.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender uno o más politioles con funcionalidad tioéter sin gelificar, como se ha descrito anteriormente. Sorprendentemente, se ha descubierto que los politioéteres preparados de acuerdo con la presente invención dan lugar a polímeros sin gelificar que son líquidos a temperatura y presión ambientes y propiedades físicas y/o reológicas deseables. Los materiales usados en este documento también pueden estar sustancialmente libres de residuos deletéreos de catalizador, y tener propiedades de resistencia térmica superiores.

Las presentes composiciones tienen aplicaciones especiales en la industria aeroespacial, tales como formulaciones sellantes y de encapsulado eléctrico. Las formulaciones sellantes descritas en este documento pueden ser para acristalamiento tales como cristal aislado, tanques de combustible y similares.

Los politioles descritos anteriormente, útiles en las composiciones de la presente invención, pueden ser líquidos a temperatura y presión ambientes y sellantes curados incluyendo tales politioles pueden tener flexibilidad a baja temperatura y resistencia a combustibles excelentes. Tal como se usa en este documento, la expresión "temperatura y presión ambientes" representa condiciones de aproximadamente 77 °F. (25 °C) y 1 atmósfera (760 mm de Hg) de presión.

El politol con funcionalidad tioéter está sin gelificar o sustancialmente libre de reticulación. Por "sin gelificar" se entiende que el politol está sustancialmente libre de reticulación y tiene una viscosidad intrínseca cuando se disuelve en un disolvente adecuado, como se determina, por ejemplo, de acuerdo con las normas ASTM-D1795 o ASTM-D4243. La viscosidad intrínseca del politol es una indicación de su peso molecular finito. Un producto gelificado de reacción, por otro lado, ya que tiene esencialmente un peso molecular infinitamente alto, puede tener una viscosidad intrínseca demasiado alta para calcularla.

La flexibilidad a baja temperatura puede determinarse por métodos conocidos, por ejemplo, los métodos descritos en AMS (Norma para Material Aeroespacial) 3267 §4.5.4.7, MIL-S (Norma Militar) -8802E §3.3.12 y MIL-S-29574, y por métodos similares a aquellos descritos en ASTM (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales) D522-88. Las formulaciones curadas que tienen buena flexibilidad a baja temperatura son deseables en aplicaciones aeroespaciales ya que las formulaciones están sujetas a grandes variaciones en condiciones medioambientales, tales como temperatura y presión, y condiciones físicas tales como contracción y expansión de juntas y vibración.

Una ventaja de los politioles descritos anteriormente, cuando están formulados como formulaciones de sellantes y/o encapsulantes eléctricos, es que muestran características de resistencia a los combustibles muy deseables cuando están curadas. La resistencia al combustible de un sellante curado puede determinarse por incremento porcentual de volumen después de una exposición prolongada del sellante curado a combustibles hidrocarbonatos, que puede ser determinado cuantitativamente usando métodos similares a aquellos descritos en ASTM D792 o AMS 3269. Para comprobar la resistencia a combustibles, el sellante curado puede prepararse a partir de 100 partes en peso de politiol, 50 partes en peso de carbonato de calcio precipitado y un agente epoxi de curado en una proporción equivalente 1:1 de grupos mercapto a grupos epoxi. El agente epoxi de curado se prepara a partir de una proporción en peso 60:40 de EPON 828 diglicidil éter de bisfenol-A (disponible en Shell Chemical) a resina novolac DEN 431 bisfenol-A (disponible en Dow Chemical).

En ciertas realizaciones, los sellantes curados de la presente invención presentan un incremento de volumen porcentual no mayor del 40 %, tal como no mayor del 25 %, después de la inmersión durante una semana a 140 F (60 °C) y presión ambiente en un fluido de referencia para motor de reacción (JRF) tipo 1. En ciertas realizaciones, el incremento de volumen porcentual de los polímeros curados no es mayor del 20 %, y puede variar de cero al 20 %. El fluido de referencia para motor de reacción JRF tipo 1, tal como se emplea en este documento para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (véase AMS 2629, emitida el 1 de julio de 1989), §3.1.1 y siguientes, disponible en SAE (Sociedad de Ingenieros Automotrices, Warrendale, Pa):

Tolueno	28 ± 1 % en volumen
Ciclohexano (técnico)	34 ± 1 % en volumen
Isooctano	38 ± 1 % en volumen
Disulfuro de dibutilo terciario (doctor sweet)	1 ± 1 % en volumen
Mercaptano butil terciario	0,015 % ± 0,0015 en peso de los otros cuatro componentes

El politiol puede comprender, por ejemplo, del 30 al 90 por ciento en peso de la formulación sellante o encapsulante en una base en peso total de formulación sellante o encapsulante, tal como del 30 al 60 por ciento en peso.

Dependiendo de la naturaleza del politiol empleado en la composición, la composición puede comprender de aproximadamente el 90 % a aproximadamente el 150 % de la cantidad estequiométrica del agente o agentes de curado basados en los equivalentes -SH, tal como de aproximadamente el 95 a aproximadamente el 125 %.

Las cargas útiles en las composiciones de la invención para aplicación aeroespacial incluyen aquellas comúnmente usadas en la técnica, tales como negro de humo, carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), sílice, nylon, microesferas y similares. Las cargas del compuesto de encapsulación incluyen de forma ilustrativa, pero sin limitación, materiales de elevado hueco de banda tales como sulfuro de cinc, y compuestos de bario inorgánicos. Otras cargas adecuadas pueden incluir aquellas usadas para conferir efectividad de apantallamiento contra conductividad eléctrica y/o interferencia electromagnética o de radiofrecuencia (EMI/RFI) y se conocen bien en la técnica. Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen, pero sin limitación, cargas eléctricamente conductoras basados en metales nobles tales como plata pura, metales nobles chapados en metal noble, tales como oro chapado en plata, metales no nobles chapados en metales nobles, por ejemplo, partículas de aluminio chapado en plata o partículas de cobre chapadas en platino; cristal, plástico o cerámico chapados en metal noble tales como microesferas de cristal chapadas en plata, aluminio chapado en metal noble o microesferas de plástico chapadas en metal noble; mica chapada en metal noble y otras cargas conductores de metal noble semejantes. Los materiales basados en metales no nobles también pueden ser adecuados, incluyendo, por ejemplo, metales no nobles chapados en metales no nobles, por ejemplo, partículas de hierro chapadas en cobre, o cobre chapado en níquel, metales no nobles, por ejemplo, cobre, aluminio, níquel, cobalto; no metales chapados en metales no nobles, por ejemplo, grafito chapado en níquel y materiales no metálicos tales como negro de humo y grafito. Las composiciones pueden incluir de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 70 % en peso de la carga seleccionada o combinación de cargas, tal como del 10 al 50 % en peso basado en el peso total de la composición.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender uno o más promotores de la adhesión. Los promotores de la adhesión adecuados incluyen fenólicos tales como la resina fenólica METHYLON disponible en Occidental Chemicals, oligosilanos tales como silanos de funcionalidad epoxi, mercapto o amino tales como A-187 y A-1100 disponibles a través de OSi Specialities. Un promotor de la adhesión, en caso de ser usado, puede ser empleado en una cantidad de aproximadamente el 0,1 al 15 % en peso basado en el peso total de la formulación.

Los sustratos comunes a los que se les aplican las presentes composiciones de las presentes invenciones pueden incluir titanio, acero inoxidable, aluminio anodizado o imprimado, o sus formas recubiertas orgánicas o cromadas, epoxi, uretano, grafito, fibra de vidrio, composite, KEVLAR, acrílico, cristal y policarbonatos.

Un plastificante puede estar presente en las composiciones de la presente invención en una cantidad que varía del 1 al 8 % en peso basado en el peso total de la formulación, Los plastificantes empleados incluyen ésteres de ftalato, parafinas cloradas, terfenilos hidrogenados, etc.

Las presentes composiciones pueden comprender además uno o más disolventes orgánicos, tal como alcohol isopropílico, en una cantidad que varía del 0 al 15 % en peso basada en el peso total de la formulación, tal como menos del 15 % o menos del 10 % en peso.

- 5 El tiempo de curado de la composición polimerizable puede reducirse considerablemente usando un catalizador de orgánico de amina que tiene un pKb de 10 o más. Los catalizadores de amina adecuados son aminas orgánicas terciarias. Los catalizadores específicos que son útiles en la presente invención son trietilen diamina, diazabicyclo (2,2,2)octano (DABCO), diazabicycloundeceno (DBU), 2,4,6-tri(dimetilamino metil)fenol (DMP-30) y tetrametil guanidina (TMG). El tiempo de reacción cuando se usa el catalizador de amina, y particularmente cuando se usan los catalizadores de amina terciaria, es en general de aproximadamente una hora a aproximadamente 20 horas, que es una diferencia de tiempo considerable comparado con no usar catalizador de amina.

15 Generalmente, la cantidad de catalizador varía del 0,05 % en peso al 3 % en peso, basado en el peso total de los reactivos iniciales.

Las formulaciones sellantes o de encapsulamiento de la presente invención pueden curarse a temperatura y presión ambientes, sin embargo, las formulaciones generalmente pueden curarse a una temperatura que varía de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C.

- 20 Además de los ingredientes discutidos anteriormente, las composiciones de la invención pueden incluir opcionalmente uno o más de los siguientes componentes: pigmentos, tixotropos, retardantes y agentes enmascarantes.

25 Los pigmentos útiles incluyen aquellos convencionales en la técnica, tales como negro de humo y óxidos metálicos. Los pigmentos pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente el 0,1 al 10 % en peso basado en el peso total de la formulación.

30 Los agentes tixotrópicos, por ejemplo sílice pirógena o negro de humo, se pueden utilizar en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso basado en el peso total de la formulación.

35 Una formulación sellante curable particularmente adecuada combina uno o más plastificantes con el o los polioles, el agente o agentes de curado y la carga o cargas descritos anteriormente. El uso de un plastificante permite que la formulación polimerizable incluya poliol/es que tienen una  $T_g$  superior de lo que normalmente sería útil para un compuesto de sellado o encapsulamiento de uso aeroespacial, es decir, el uso de un plastificante reduce eficazmente la  $T_g$  de la formulación y, de este modo, aumenta la flexibilidad a baja temperatura de la formulación polimerizable curada más allá de lo que se podría esperar basándose en la  $T_g$  de los polímeros terminados en mercapto individualmente. En ciertas realizaciones, las presentes composiciones tienen una  $T_g$  de -30 °C o menor.

40 Como se usa en este documento, salvo que se indique expresamente lo contrario, todos los números tales como aquellos que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes pueden leerse precedidos de la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. Cualquier intervalo numérico indicado en este documento pretende incluir subintervalos incluidos en el mismo. El plural abarca el singular y viceversa. Los términos "incluyendo" y similares son abiertos, es decir, significan "incluyendo pero sin limitación". Por ejemplo, aunque en este documento se hace referencia a "un" compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales tiol, "un" ditiol, "un" politiol, "un" compuesto que tiene funcionalidad de triple enlace, "un" agente de curado, "un" epóxido, "un" compuesto que tiene al menos un doble enlace, "una" carga, "un" promotor de la adhesión, "un" plastificante, "un" catalizador, puede usarse una mezcla de cualquiera de éstos. Como se usa en este documento, el término "polímero" se refiere a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros; el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

50 La presente invención se ilustra en más detalle por medio de los siguientes ejemplos que son representativos de las realizaciones preferidas.

55 Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención.

En los siguientes ejemplos, a menos que se indique otra cosa, el índice de refracción y el número de Abbe se midieron en un Refractómetro Abbe de múltiples longitudes de onda Modelo DR-M2 fabricado por ATAGO Co., Ltd. El índice de refracción y el número de Abbe de los sólidos se midió de acuerdo con ASTM-D-542.

60 La viscosidad se midió usando un viscosímetro Brookfield CAP 2000+.

Las resinas curadas se evaluaron para incremento de volumen y ganancia de peso después de una semana a temperatura ambiente en JRF tipo 1 como sigue.

$$w1 = \text{peso inicial en aire}$$

w2 = peso inicial en H<sub>2</sub>O

w3 = peso final en aire

w4 = peso final en H<sub>2</sub>O

% incremento de volumen =  $100((w2+w3)-(w1+w4))/(w1-w2)$

% ganancia de peso =  $100(w3-w1)/w1$

Los grupos SH en el producto se determinaron usando el siguiente procedimiento. Un tamaño de muestra (0,1 mg) del producto se combinó con 50 ml de tetrahidrofurano (THF)/propilenglicol (80/20) y se agitó a temperatura ambiente hasta que la muestra se disolvió sustancialmente. Durante la agitación, se añadieron 25,0 ml de una solución de yodo 0,1 N (obtenida en el mercado en Aldrich 31, 8898-1) a la mezcla y se dejó reaccionar durante un periodo de tiempo de 5 a 10 minutos. A esta mezcla se le añadieron 2,0 ml de HCl concentrado. Después, la mezcla se valoró potenciométricamente con tiosulfato de sodio 0,1 N en el modo de milivoltios (mV). Inicialmente se obtuvo un valor del blanco por valoración de 25 ml de yodo (incluyendo 1 ml de ácido clorhídrico concentrado) con tiosulfato de sodio de la misma forma que se llevó a cabo con la muestra del producto.

$$\%SH = \frac{(\text{ml Blanco} - \text{ml Muestra}) \times (\text{Normalidad } Na_2S_2O_3) \times (3,307)}{\text{Peso de muestra, g}}$$

#### Ejemplo 1. Síntesis de un aducto 2/1 (mol/mol) de Dimercaptodietilsulfuro (DMDS) y Alcohol propargílico (PA)

Se mezclaron en un frasco de vidrio con un agitador magnético 154,0 g (1,0 mol) de DMDS de Nisso Maruzen, Japón, y 28,0 g (0,5 mol) de PA de Aldrich, a temperatura ambiente. Entonces esta mezcla se calentó hasta 60 °C usando un baño de aceite. La mezcla se mantuvo a esta temperatura mientras se agitaba durante 30 min. Empezó a tener lugar una reacción exotérmica, que condujo a un incremento en la temperatura de la mezcla hasta 80 °C durante un corto periodo de tiempo. Esta reacción exotérmica terminó después de 30 minutos y la temperatura de reacción descendió hasta los 60 °C. Se añadieron 50 mg del iniciador por radicales VAZO<sup>1</sup> 64, 275 ppm tres veces a intervalos de 5 horas mientras la mezcla se agitó a 60 °C. El peso equivalente del producto era de 181,5 g/equiv. (182 g/equiv. teóricos), basado en un Mn = 363. Se añadieron nuevamente 50 mg de VAZO 64, 275 ppm y la mezcla se calentó a 60 °C y se tuvo en agitación durante otras cinco horas. La medida del peso equivalente no mostró cambios y la reacción se consideró completada. La viscosidad de los materiales era 258 cPs (25 °C), nD=1,627, Abbe 36, nE=1,631, Abbe 36. El rendimiento fue cuantitativo.

<sup>1</sup>Disponible en DuPont.

#### Ejemplo 2. Síntesis de 2/1 (mol/mol) de aducto de (DMDS) y 1,3-Diisopropenil benceno (DIPEB)

Se cargaron en un frasco de vidrio 524,6 g de DMDS (3,4 mol), y los contenidos se calentaron a 60 °C. Al frasco se añadieron lentamente 269,0 g de DIPEB (1,7 mol) con mezclado. Una vez que la adición de DIPEB estaba completa, el frasco se puso en un horno y se calentó a 60 °C durante 2 horas. Posteriormente, se disolvieron 0,1 g de VAZO 52 en el contenido del frasco, y éste se volvió a introducir en el horno. Después de 20 horas, la muestra resultante se valoró para los equivalentes de -SH y se encontró que tenía un peso equivalente de 145 g/mol. Se disolvieron 0,1 g de VAZO 52 en la mezcla de reacción, que después se volvió a introducir en el horno. Durante un tiempo de 8 horas, se hicieron dos adiciones de 0,2 g de VAZO 52, y la mezcla de reacción se mantuvo en el horno a 60 °C durante ese espacio de tiempo. 17 horas después de que se hiciese la última adición de VAZO 52, la muestra resultante se valoró a un peso equivalente de 238 g/equiv (233 g/equivalente teóricos). Se midió la viscosidad del material a 25 °C y se vio que era de 490 cPs. El rendimiento fue cuantitativo.

#### Ejemplo 3. Síntesis de un aducto 2/1 (mol/mol) del politol del Ejemplo 2 y PA

Se mezclaron a temperatura ambiente 200,0 g (0,42 mol) del politol B (preparado de acuerdo con el Ejemplo 2) y 11,6 g (0,21 mol) de PA. Entonces esta mezcla se calentó hasta 65 °C. Se añadió tres veces a intervalos de 5 horas mientras la mezcla se agitó a 65 °C 42 mg, 200 ppm, del iniciador por radicales VAZO 52. El peso equivalente de SH se determinó que era de 499 g/equiv. La mezcla se calentó a 65 °C durante otras 5 horas y se midió de nuevo el peso equivalente de SH y se determinó que era de 499 g/equiv, basado en un Mn = 998. La viscosidad de la mezcla era de 463 cPs (73 °C), nD=1,620, Abbe 36, nE=1,624, Abbe 35. El rendimiento fue cuantitativo.

#### Ejemplo 4.

Se preparó una resina con funcionalidad tiol como se describe a continuación: se combinaron trialilcianurato ácido (1,99 g), el politol del Ejemplo 1 (211,78 g) y diviniléter de dietilenglicol (79,1 g) y se calentaron a 80 °C y después

se mantuvo durante 20 minutos. Se añadió entonces VAZO 67 (1,08 g) durante 20 minutos. La reacción se mantuvo a 80 °C durante cuatro horas y se muestreó para peso equivalente de tiol. El producto tenía un peso equivalente de tiol de 1975 g/eq. y un Pm de 13088 medido por cromatografía de permeación en gel.

5 Ejemplo 5.

Se preparó una resina con funcionalidad tiol como se describe a continuación: se combinaron trialilcianurato ácido (1,65 g), el politiol del Ejemplo 1 (326,70 g) y diviniléter de dietilenglicol (65,9 g) y se calentaron a 80 °C y después se mantuvo durante 20 minutos. Se añadió entonces VAZO 67 (2,00 g) durante más de 45 minutos. La reacción se mantuvo a 80 °C durante tres horas y se muestreó para peso equivalente de tiol. El producto tenía un peso equivalente de tiol de 5489 g/eq. y Pm de 23141 medido por cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo 6.

15 El ejemplo de patente 4 (94,9 g) se calentó a 71,1 °C (160 °F) y entonces se añadió a una mezcla pre-mezclada de epoxi (8,33 g) compuesta de un 30 % de DEN431<sup>2</sup> y un 70 % de EPON 828<sup>3</sup> y se mezcló mientras se añadieron dos gotas del catalizador de amina DABCO 33LV<sup>4</sup>. La mezcla se vertió en una tapa de recipiente de polipropileno de 3,2 mm (1/8 de pulgada) de profundidad y se dejó curar durante un día a temperatura ambiente, y después durante dos días a 60 °C (140 °F).

20 <sup>2</sup> DEN431 es una epoxi Novolac, disponible en Dow.

<sup>3</sup> EPON 828 es una epoxi de epíclorhidrina de bisfenol A, disponible en Shell.

<sup>4</sup> DABCO 33LV, disponible en Air Products.

Ejemplo 7.

25 El ejemplo de patente 5 (45,8 g) se calentó a 71,1 °C (160 °F) y entonces se añadió a EPON 828 (1,48 g) y se mezcló mientras se añadían dos gotas del catalizador de amina DABCO 33LV. La mezcla se vertió en una tapa de recipiente de polipropileno de 3,2 mm (1/8 de pulgada) de profundidad y se dejó curar durante un día a temperatura ambiente, y después durante dos días a 60 °C (140 °F).

Ejemplo 8.

35 El ejemplo de patente 4 (39,8 g) se calentó a 71,1 °C (160 °F) y entonces se añadió a EPON 828 (3,57 g) y se mezcló mientras se añadían dos gotas del catalizador de amina DABCO 33LV. La mezcla se vertió en una tapa de recipiente de polipropileno de 3,2 mm (1/8 de pulgada) de profundidad y se dejó curar durante un día a temperatura ambiente, y después durante dos días a 60 °C (140 °F).

Ejemplo 9.

40 El ejemplo de patente 3 (57,48 g) se añadió a una mezcla pre-mezclada de epoxi (40,0 g) compuesta de 22,4 % de DEN431, 51,8 % de EPON 828 y 25,8 % de carbonato de calcio y se mezcló mientras se añadían quince gotas del catalizador de amina DABCO 33LV. La mezcla se vertió en una tapa de recipiente de polipropileno de 3,2 mm (1/8 de pulgada) de profundidad y se dejó curar durante un día a temperatura ambiente, y después durante dos días a 60 °C (140 °F).

Ejemplo 10.

50 El ejemplo de patente 1 (43,63 g) se añadió a una mezcla pre-mezclada de epoxi (57,00 g) compuesta de 22,4 % de DEN431, 51,8 % de EPON 828 y 25,8 % de carbonato de calcio y se mezclaron mientras se añadían tres gotas del catalizador de amina DABCO 33LV. La mezcla se vertió en una tapa de recipiente de polipropileno de 3,2 mm (1/8 de pulgada) de profundidad y se dejó endurecer durante un día a temperatura ambiente, y después durante dos días a 60 °C (140 °F).

Ejemplo 11.

55 Las composiciones preparadas de acuerdo con los Ejemplos 6-10 se ensayaron como se indica a continuación.

Resina curada	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Tg(°C)	-38	-36	-38	-5	2
% Incremento de volumen en combustible	2,72	2,05	2,67	2,61	0,25
% ganancia de peso	1,35	1,47	3,11	0,71	0,39

## REIVINDICACIONES

1. Una formulación sellante que comprende:

- 5 1) un politiol oligomérico con funcionalidad tioéter que es el producto de reacción de:
- a) un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales tiol que comprende funcionalidad hidroxilo; y  
 b) un compuesto que tiene funcionalidad de triple enlace,  
 o que es el producto de reacción de
- 10 a) un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales tiol; y  
 b) un compuesto que tiene funcionalidad de triple enlace que comprende funcionalidad hidroxilo,
- 2) un agente de curado reactivo con el politiol oligomérico con funcionalidad tioéter; y  
 3) una carga, un promotor de la adhesión, un plastificante y/o un catalizador.
- 15 2. La formulación de la reivindicación 1, en la que el compuesto (a) que tiene al menos dos grupos funcionales tiol comprende un ditiol.
3. La formulación de la reivindicación 1, en la que el compuesto (a) que tiene al menos dos grupos funcionales tiol comprende un ditiol y un compuesto que tiene más de dos grupos funcionales tiol.
- 20 4. La formulación de la reivindicación 1, en la que más del 50 % de todos los grupos tiol del compuesto (a) que tienen al menos dos grupos funcionales tiol son grupos terminales.
- 25 5. La formulación de la reivindicación 1, en la que el compuesto (b) que tiene funcionalidad de triple enlace comprende alcohol propargílico, cloruro propargílico, bromuro propargílico, acetato propargílico, propionato propargílico, benzoato propargílico, fenil acetileno, sulfuro de fenil propargilo, 1,4-dicloro-2-butino, 2-butin-1,4-diol, 3-butin-2-ol, 2-pentino, 1-hexino, 2-hexino, 3-hexino, 3-hexin-2,5-diol y/o mezclas de los mismos.
- 30 6. La formulación de la reivindicación 1, en la que el politiol oligomérico con funcionalidad tioéter es el producto de reacción de:
- a) un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales tiol;  
 b) un compuesto que tiene funcionalidad de triple enlace,  
 35 en el que el compuesto (a) o el compuesto (b) comprenden funcionalidad hidroxilo; y  
 c) un compuesto que tiene al menos dos dobles enlaces.
7. La formulación de la reivindicación 1 o 6, en la que el agente de curado comprende un epóxido.
- 40 8. La formulación de la reivindicación 7, en la que el epóxido comprende un epóxido de bisfenol A y/o un epóxido de tipo novolac y/o una epoxi de hidantoína.
9. La formulación de la reivindicación 6, en la que el compuesto (c) que tiene al menos dos dobles enlaces comprende un dieno acíclico no conjugado, un éter de polivinilo acíclico, un alil(met)acrilato, un vinil(met)acrilato, un di(met)acrilato éster de diol, un di(met)acrilato éster de ditiol, un di(met)acrilato éster de poli(alquilenglicol) diol, un dieno no aromático monocíclico, un dieno no aromático policíclico, un dieno que contiene un anillo aromático, un dialil éster de ácido dicarboxílico con anillo aromático, un divinil éster de ácido dicarboxílico con anillo aromático y/o mezclas de los mismos.
- 45 10. La formulación de la reivindicación 6, en la que el compuesto (c) que tiene al menos dos dobles enlaces comprende 5-vinil-2-norborneno, divinil éter de etilenglicol, divinil éter de dietilenglicol, divinil éter de trietilenglicol, divinil éter de butanodiol, vinilciclohexeno, 4-vinil-1-ciclohexeno, dipenteno, terpineno, dicitlopentadieno, ciclododecadieno, ciclooctadieno, 2-ciclopenten-1-il-éter, 2,5-norbornadieno, divinilbenceno, diisopropenilbenceno, alil(met)acrilato, di(met)acrilato de etanodiol, di(met)acrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 1,2-propanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,2-butanodiol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de 2,2'-tioetanodiol, di(met)acrilato de 1,2-etanodiol y/o mezclas de los mismos.
- 50 11. La formulación de las reivindicaciones 1, 4 o 6, en la que la  $T_g$  del sellante es de  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  o menos.
- 60 12. La formulación de la reivindicación 6, en la que el compuesto (a) se hace reaccionar con un primer dieno antes de la reacción con el compuesto (c) y en la que el primer dieno es el mismo o diferente del compuesto (c).
13. La formulación de la reivindicación 12, en la que el primer dieno y/o compuesto (c) comprende un éter de vinilo.
- 65 14. La formulación de la reivindicación 1, que comprende un catalizador de amina.

15. Una formulación de encapsulamiento eléctrico que comprende:

- 1) un politiol oligomérico con funcionalidad tioéter que es el producto de reacción de
  - 5 a) un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales tiol; y
  - b) un compuesto que tiene funcionalidad de triple enlace,  
en el que el compuesto (a) o el compuesto (b) comprenden funcionalidad hidroxilo;
- 10 2) un agente de curado reactivo con el politiol oligomérico con funcionalidad tioéter; y
- 3) una carga, un promotor de la adhesión, un plastificante y/o un catalizador.

16. La formulación de encapsulamiento eléctrico de la reivindicación 15, en la que la  $T_g$  de la formulación es de -30 °C o menor.