

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 509 348**

51 Int. Cl.:

C08G 75/02 (2006.01)

C08G 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2006 E 06851357 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 1915414**

54 Título: **Polímeros de politioéter y composiciones curables que los contienen**

30 Prioridad:

31.05.2005 US 141477

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

17.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SAWANT, SURESH;
RAO, CHANDRA BHUSHAN y
AKLIAN, JAK H.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 509 348 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

Polímeros de politioéter y composiciones curables que los contienen

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a polímeros de politioéter y a composiciones curables, tales como composiciones de recubrimiento, adhesivas y sellantes, que comprenden dichos polímeros. La presente invención también se refiere a métodos para el recubrimiento y el sellado de sustratos con dichas composiciones.

10

Antecedentes de la invención

Los compuestos que contienen azufre terminados en tiol son conocidos por ser muy adecuados para su uso en diversas aplicaciones, tales como composiciones sellantes aeroespaciales, lo que es debido, en gran parte, a su naturaleza resistente al combustible tras la reticulación. Otras propiedades deseables para las composiciones sellantes aeroespaciales incluyen una flexibilidad a baja temperatura, un largo tiempo de aplicación (el tiempo durante el cual permanece usable el sellante), un tiempo de curado corto (el tiempo requerido hasta alcanzar una resistencia predeterminada) y una resistencia a elevadas temperaturas, entre otros. Algunas composiciones sellantes que muestran al menos algunas de estas características y que contienen compuestos terminados en tiol que contienen azufre se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos N^{os} 2.466.963, 4.366.307, 4.609.762, 5.225.472, 5.912.319, 5.959.071, 6.172.179, 6.232.401, 6.372.849 y 6.509.418.

15

20

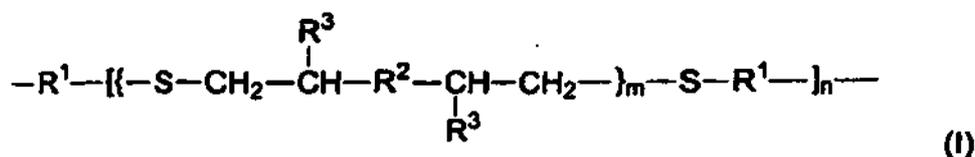
No obstante, existe una necesidad en la técnica de polímeros de politioéter que puedan ser usados en composiciones curables que puedan mostrar unas propiedades aceptables para composiciones aeroespaciales, tales como composiciones de recubrimiento o sellantes aeroespaciales, teniendo potencialmente un coste de elaboración y/o de aplicación reducido en comparación con las composiciones de la técnica anterior que muestran unas propiedades similares.

25

Sumario de la invención

30

A ciertos respectos, la presente invención se refiere a polímeros que comprenden una estructura que comprende la fórmula (I):

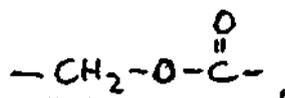


35

en la que,

R¹ en la fórmula (I) se elige independientemente de entre un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀, $[-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r$ o $[-(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r$, en la que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, p es un número entero con un valor que varía entre 2 y 6, q es un número entero con un valor que varía entre 1 y 5, r es un número entero con un valor que varía entre 2 y 10, y X se elige de entre O, S y -NR-, en la que R es hidrógeno o metilo, R² en la fórmula (I) designa una estructura que comprende la fórmula

40



45

R³ en la fórmula (I) se elige independientemente de entre hidrógeno y un grupo alquilo, tal como un grupo metilo,

n en la fórmula (I) es un número entero con un valor que varía entre 1 y 60 y

50

m en la fórmula (I) es un número racional con un valor que varía entre 0 y 10 y en la que el polímero se prepara mediante un método que comprende la reacción de un compuesto que comprende al menos dos grupos tiol reactivos con (met)acrilato de alilo.

A otros respectos, la presente invención se refiere a composiciones curables que comprenden al menos un polímero de la presente invención.

55

A otros aspectos más, la presente invención se refiere a métodos para la elaboración de los polímeros de la presente invención.

5 A otros aspectos, la presente invención se refiere a métodos para el recubrimiento de un sustrato que comprenden: (a) aplicar a al menos una porción del sustrato una composición curable que comprende un polímero de la presente invención y (b) curar la composición.

10 También, la presente invención se refiere a métodos para el sellado de un sustrato que comprenden: (a) aplicar a al menos una porción del sustrato una composición curable que comprende un polímero de la presente invención y (b) curar la composición.

Descripción detallada de la invención

15 Para los propósitos de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto cuando expresamente se especifique lo contrario. Además, aparte de en cualquier ejemplo operativo, o cuando se indique de otro modo, debe entenderse que todas las cifras que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, están modificadas en todos los casos por el término "aproximadamente". Consecuentemente, salvo que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones
20 anexas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se quieran obtener mediante la presente invención. Como muy poco, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes el ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debería interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados, y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo ordinarias.

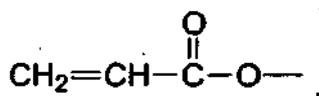
25 A pesar de que los intervalos y los parámetros numéricos que establecen el amplio ámbito de la invención son aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos están indicados de la forma más precisa posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores resultantes necesariamente de la variación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

30 También debe entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en los mismos. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, con un valor mínimo igual o mayor de 1 y con un valor máximo igual o menor de 10.

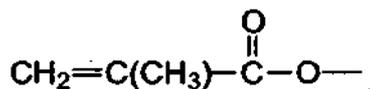
35 En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural salvo que se indique de específicamente de otro modo. En esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" salvo que se indique de específicamente de otro modo.

40 Según se usa en el presente documento, se entiende que el término "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros.

Según se usa en el presente documento, el término "(met)acrilato" y los términos derivados del mismo, incluye tanto acrilatos, que están representados por la estructura



45 como (met)acrilatos, que están representados por la estructura



50 Según se usa en el presente documento, se entiende que el término "(met)acrilato multifuncional" incluye materiales con una estructura que comprende dos o más (met)acrilatos.

Según se usa en el presente documento, se entiende que el término "(met)acrilato de alilo" incluye materiales con una estructura que comprende un (met)acrilato y un grupo alilo, que está representado por la estructura $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

55 Según se usa en el presente documento, el término "alquilo" se refiere a un grupo hidrocarbonado monovalente saturado o insaturado, ramificado, de cadena lineal o cíclica, derivado mediante la eliminación de un átomo de

hidrógeno de un único átomo de carbono de un alcano, un alqueno o un alquino parental.

Según se usa en el presente documento, el término "alquileo" se refiere a un grupo hidrocarbonado divalente saturado o insaturado, ramificado, de cadena lineal o cíclica, derivado mediante la eliminación de dos átomos de hidrógeno de uno o de dos átomos de carbono de un alcano, un alqueno o un alquino parental. El término "alquileo" pretende incluir específicamente grupos con cualquier grado o nivel de saturación, es decir, grupos que tienen exclusivamente enlaces simples de carbono-carbono, grupos que tienen uno o más enlaces dobles de carbono-carbono, grupos que tienen uno o más enlaces triples de carbono-carbono y grupos que tienen mezclas de enlaces simples, dobles y triples de carbono-carbono.

Según se usa en el presente documento, el término "cicloalquileo" se refiere a un grupo alquileo saturado o insaturado cíclico.

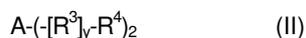
Según se usa en el presente documento, el término "alquilcicloalquileo" se refiere a un cicloalquileo que contiene un grupo alquilo sustituido.

Según se usa en el presente documento, el término "grupo tiol" se refiere al radical -SH.

Según se usa en el presente documento, el término "grupo olefínico" se refiere a un doble enlace carbono-carbono, C=C.

Según se usa en el presente documento, el término "agente de polifuncionalización" designa un compuesto con más de dos fracciones que son reactivas con grupos -SH y/o -CH₂CH₂ terminales.

La presente invención se refiere polímeros que comprenden una estructura que comprende la fórmula (I), descrita anteriormente. En ciertas formas de realización, la presente invención se refiere a polímeros que comprenden una estructura que comprende la fórmula (II):



en la que A designa una estructura que comprende la fórmula (I), y es 0 o 1, R³ designa un enlace sencillo cuando y es 0, y -S-(CH₂)₂-[O-R²]_m-O- (en la que R² y m son como se han descrito anteriormente en la fórmula (I)) cuando y es 1, y R⁴ designa un grupo tiol o -S-(CH₂)_{2+x}-O-R⁵ cuando y es 0, y -CH₂CH₂ o -(CH₂)₂-S-R⁵ cuando y es 1 (en la que x es un número entero con un valor que varía entre 0 y 10, y R⁵ designa un grupo n-alquilo C₁₋₆ que está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R es H o un grupo n-alquilo C₁₋₆).

Los polímeros en los que R⁴ en la fórmula (II) es -SH son polímeros "desprotegidos" que incluyen grupos tioles terminales sin reaccionar. En ciertas formas de realización, sin embargo, los politioéteres de la presente invención son polímeros "protegidos", es decir, el polímero incluye otros grupos terminales, tales como, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos amina, grupos siloxano, grupos isocianato, grupos epoxi, grupos insaturados etilénicamente o grupos alquilo terminales.

En ciertas formas de realización, los polímeros de la presente invención son el producto de reacción de (a) un primer reactante que comprende un compuesto que comprende al menos dos grupos tiol reactivos y (b) un segundo reactante que comprende (met)acrilato de alilo reactivo con los grupos tiol del primer reactante.

En ciertas formas de realización, los polímeros de la presente invención son líquidos a la temperatura y la presión ambientales. Según se usa en el presente documento, "la temperatura y la presión ambientales" representan las condiciones de aproximadamente 77°F (25 °C) y 1 atmósfera (760 mm de Hg) de presión.

En ciertas formas de realización, los polímeros de la presente invención están formados a partir de un primer reactante que comprende al menos dos grupos tiol reactivos, es decir, un politiol. Los politioles adecuados para su uso en la preparación de los polímeros de la presente invención incluyen politioles monoméricos, politioles poliméricos o mezclas los mismos. En ciertos casos, el material politiol tiene un peso molecular medio en número que varía entre 90 y 1.000 gramos por mol, tal como entre 90 y 500 gramos por mol.

Por ejemplo, algunos politioles monoméricos adecuados para su uso en la preparación de los polímeros de la presente invención incluyen los ditioles con la fórmula (III):



en la que R en la fórmula (III) designa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀; un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, que puede tener uno o más grupos pendientes que pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo, y/o grupos alcoxi; un grupo cicloalquileo C₆₋₈; un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀; -[(CH₂)_p-X]_q-(CH₂)_r-; o -[(CH₂)_p-X]_q-(CH₂)_r- en la que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, en la que p es

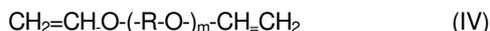
un número entero con un valor que varía entre 2 y 6, q es un número entero con un valor que varía entre 1 y 5, r es un número entero con un valor que varía entre 2 y 10, y X incluye un heteroátomo, tal como O, S u otro radical heteroatómico bivalente; un grupo amina secundario o terciario, es decir, -NR-, en la que R es hidrógeno o metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En ciertas formas de realización, X es O o S y por lo tanto R en la fórmula (III) es $[-(\text{CH}_2)_p\text{-O}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$ o $[-(\text{CH}_2)_p\text{-S}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$. En ciertas formas de realización, p y r son iguales, tal como cuando p y r son, ambos, dos.

Algunos ejemplos de ditioles específicos adecuados para su uso en la preparación de los polímeros de la presente invención incluyen, sin limitación, 1,2-etanoditiole, 1,2-propanoditiole, 1,3-propanoditiole, 1,3-butanoditiole, 1,4-butanoditiole, 2,3-butanoditiole, 1,3-pentanoditiole, 1,5-pentanoditiole, 1,6-hexanoditiole, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiole (ECHDT), sulfuro de dimercaptodietilo, sulfuro de dimercaptodietilo sustituido con metilo, sulfuro de dimercaptodietilo sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxapentano y mezclas de los mismos. El material politiole puede tener uno o más grupos pendientes elegidos de entre alquilo grupos inferiores, grupos alcoxi inferiores y grupos hidroxilo. Algunos grupos alquilo pendientes adecuados incluyen alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal, alquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$ ramificado, ciclopentilo y ciclohexilo.

Otros ejemplos de ditioles específicos adecuados para su uso en la preparación de los polímeros de la presente invención incluyen sulfuro de dimercaptodietilo (DMDS) (en la fórmula (III), R es $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$, en la que p es 2, r es 2, q es 1, X es S); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la fórmula (III), R es $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$, en la que p es 2, q es 2, r es 2, X es O); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la fórmula (III), R $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$, en la que p es 2, r es 2, q es 1, X es O). También es posible el uso de ditioles que incluyan ambos heteroátomos en el esqueleto carbonato y grupos pendientes alquilo, tales como grupos metilo. Dichos compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS sustituido con metilo, tal como $\text{HS-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$, $\text{HS-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$ y DMDS sustituido con dimetilo, tal como $\text{HS-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-S-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-SH}$ y $\text{HS-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-SH}$.

Según se ha mencionado previamente, los polímeros de la presente invención también pueden formarse a partir de un primer reactante que comprende un politiole polimérico. Por ejemplo, pueden utilizarse uno o más polímeros terminados en tiol preparados mediante la reacción de reactantes que comprenden (i) uno o más monómeros de polivinil éter y (ii) uno o más materiales de politiole, como reactante a partir del cual se forman los polímeros de la presente invención. Algunos materiales de politiole adecuados para su uso en la preparación de dichos polímeros incluyen, por ejemplo, los politioles identificados anteriormente, incluyendo mezclas de dos o más de los mismos.

Algunos monómeros de polivinil éter adecuados para su uso en la preparación de dichos polímeros de politiole incluyen, por ejemplo, divinil éteres con la fórmula (IV):



en la que R en la fórmula (IV) es un grupo n-alquileo C_{2-6} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilcicloalquileo C_{6-10} o $[-(\text{CH}_2)_p\text{-O}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$, en la que p es un número entero con un valor que varía entre 2 y 6, q es un número entero con un valor que varía entre 1 y 5 y r es un número entero con un valor que varía entre 2 y 10.

Los materiales de fórmula (IV) son divinil éteres. Algunos divinil éteres adecuados incluyen aquellos compuestos que tienen al menos un grupo oxialquileo, tal como entre 1 y 4 grupos oxialquileo, es decir, aquellos compuestos en los que m en la fórmula (IV) es un número entero entre 1 y 4. En algunos casos, m en la fórmula (IV) es un número entero entre 2 y 4. También es posible emplear mezclas de divinil éter disponibles comercialmente para producir polímeros de politiole que pueden usarse para producir los polímeros de la presente invención. Dichas mezclas se caracterizan por un valor medio no integral para el número de unidades de oxialquileo por molécula. Por lo tanto, m en la fórmula (IV) también puede tomar valores de números racionales entre 0 y 10,0, tal como entre 1,0 y 10,0, entre 1,0 y 4,0, o entre 2,0 y 4,0.

Algunos monómeros de polivinil éter adecuados a partir de los cuales pueden prepararse polímeros de politiole incluyen monómeros de divinil éter, tales como divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R en la fórmula (IV) es butileno y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R en la fórmula (IV) es hexileno y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter; monómeros de trivinil éter, tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncional, tales como pentaeritrol tetraivinil éter; y mezclas de dos o más de dichos monómeros de polivinil éter. El material de polivinil éter puede tener uno o más grupos pendientes elegidos de entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

Algunos divinil éteres útiles en los que R en la fórmula (IV) es alquileo C_{2-6} ramificado pueden prepararse mediante la reacción de un compuesto polihidroxi con acetileno. Algunos ejemplos de compuestos de este tipo incluyen compuestos en los que R en la fórmula (IV) es un grupo metileno sustituido con alquilo tal como $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (por ejemplo, mezclas de "PLURIOL®" tales como divinil éter de PLURIOL®E-200 (BASF Corp of Parsippany, N.J.), para los que R en la fórmula (IV) es etileno y m es 3,8) o un etileno sustituido con alquilo (por ejemplo $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ tal

como las mezclas poliméricas "DPE", incluyendo DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products of Wayne, N.J.).

Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en los que R en la fórmula (IV) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialquileno, tales como aquellos con una media de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

Pueden usarse dos o más monómeros de polivinil éter de la fórmula (IV). Por lo tanto, en algunas formas de realización, pueden usarse dos politioles de fórmula (III) y un monómero de polivinil éter de fórmula (IV), un politiol de fórmula (III) y dos monómeros de polivinil éter de fórmula (IV), dos politioles de fórmula (III) y dos monómeros de polivinil éter de fórmula (IV) y más de dos compuestos de una o de ambas fórmulas, para producir varios politioles poliméricos que pueden usarse para formar los polímeros de la presente invención.

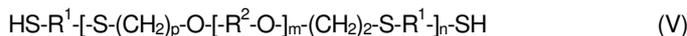
En algunos casos, el monómero de polivinil éter comprende desde 20 hasta menos de 50 moles por ciento de los reactantes usados para la preparación del polímero de politiol y, en algunos casos, desde 30 hasta menos de 50 moles por ciento.

Los polímeros de politiol descritos anteriormente pueden prepararse mediante varios métodos. Las cantidades relativas de los materiales de politiol y de divinil éter usados para la preparación de los anteriormente mencionados polímeros de politiol se eligen para producir grupos tiol terminales. Por lo tanto, en algunos casos, se hacen reaccionar (> n, tal como n + 1) moles de un politiol con la fórmula (III) o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula (III), con (n) moles de un divinil éter con la fórmula (IV) o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula (IV).

La reacción entre los compuestos de fórmulas (III) y (IV) puede ser catalizada por un catalizador de radicales libres. Algunos catalizadores de radicales libres adecuados incluyen compuestos azo, por ejemplo compuestos de azobisnitrilo tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno. La reacción también puede llevarse a cabo mediante una irradiación con luz ultravioleta tanto con, como sin, una fracción fotoiniciadora catiónica. Algunos métodos de catálisis iónica, mediante el uso de bases tanto inorgánicas como orgánicas, por ejemplo, trietilamina, también producen materiales útiles.

Algunos polímeros de politiol adecuados para su uso en la preparación de los polímeros de la presente invención pueden prepararse mediante la combinación de al menos un compuesto de fórmula (III) y al menos un compuesto de fórmula (IV) seguido de la adición de un catalizador apropiado y llevando a cabo la reacción a una temperatura de desde 30 °C hasta 120 °C, tal como desde 70 °C hasta 90 °C, durante un tiempo de desde 2 hasta 24 horas, tal como desde 2 hasta 6 horas.

Un ejemplo de un polímero de politiol lineal estructurado útil en la preparación de los polímeros de la presente invención tiene la estructura de fórmula (V):



en la que,

R¹ en la fórmula (V) designa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, un grupo heterocíclico, -[(CH₂)_p-X]_q-(-CH₂)_r-; o -[(CH₂)_p-X]_q-(-CH₂)_r- en la que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, en la que p es un número entero con un valor que varía entre 2 y 6, q es un número entero con un valor que varía entre 1 y 5, r es un número entero con un valor que varía entre 2 y 10, y X designa O, S o -NR-, en la que R designa H o metilo;

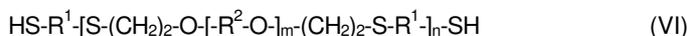
R² en la fórmula (V) designa metileno, un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₄, un grupo heterocíclico, o -[(CH₂)_p-X]_q-(-CH₂)_r-; en la que p es un número entero con un valor que varía entre 2 y 6, q es un número entero con un valor que varía entre 1 y 5, r es un número entero con un valor que varía entre 2 y 10, y X designa O, S o -NR-, en la que R designa H o metilo;

m en la fórmula (V) es un número racional con un valor que varía entre 1 y 50;

n en la fórmula (V) es un número entero con un valor que varía entre 1 y 60; y

p en la fórmula (V) es un número entero con un valor que varía entre 2 y 6.

Por lo tanto, en ciertas formas de realización, el polímero de politiol que se usa para preparar los polímeros de la presente invención tiene la estructura de fórmula (VI):



en la que R¹, R², m y n son como se han descrito anteriormente con referencia a la fórmula (V).

En ciertas formas de realización, R¹ en la fórmula (VI) es -[(CH₂)_p-X]_q-(-CH₂)_r-, en la que p es 2, X es O, q es 2, r es 2, R² es etileno, m es 2 y n es 9.

En ciertas formas de realización, los polímeros de politiol usados para preparar los polímeros de la presente invención están esencialmente exentos, o exentos, de enlaces de sulfona, de éster o de disulfuro. Según se usa en el presente documento, "esencialmente exentos de enlaces de sulfona, de éster o de disulfuro" significa que menos de 2 moles por ciento de los enlaces del polímero terminado en tiol son de enlaces de sulfona, de éster o de disulfuro.

Como se ha mencionado anteriormente, en ciertas formas de realización, los polímeros de la presente invención comprenden el producto de reacción de un segundo reactante que comprende (met)acrilato de alilo.

Los polímeros de la presente invención pueden prepararse mediante varios métodos. En ciertas formas de realización, se hacen reaccionar ($> n$, tal como $n + 1$) moles de un politiol, tal como los tioles monoméricos o poliméricos descritos anteriormente, o una mezcla de al menos dos politioles diferentes, con (n) moles de un reactante que comprende un compuesto que comprende al menos un grupo (met)acrilato, o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que comprende al menos un grupo (met)acrilato, en presencia de un catalizador apropiado. Este método proporciona un polímero polifuncional terminado en tiol desprotegido.

Según se ha indicado anteriormente, ciertas formas de realización de la presente invención comprenden polímeros "protegidos". Por lo tanto, en ciertas formas de realización de la presente invención, se preparan análogos de los polímeros anteriores mediante la reacción de (i) ($> n$, tal como $n + 1$) moles de un politiol, tal como los tioles monoméricos o poliméricos descritos anteriormente, o una mezcla de al menos dos politioles diferentes, con (ii) (n) moles de un reactante que comprende un compuesto que comprende al menos un grupo (met)acrilato, o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que comprende al menos un grupo (met)acrilato y (iii) entre 0,05 y 2 moles de un compuesto con la fórmula (VII)



o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula (VII), en presencia de un catalizador apropiado. En la fórmula (VII), R designa un n-alquilo C_{1-6} que está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R designa H o un grupo n-alquilo C_{1-6} .

Los compuestos de la fórmula (VII) son alquil ω -alqueniil éteres (éteres con un grupo terminal insaturado etilénicamente), que reaccionan con los grupos tiol terminales para proteger el polímero. El uso de 2 moles de los compuestos de fórmula (VII) proporciona polímeros completamente protegidos, mientras que el uso de unas cantidades menores da como resultado polímeros parcialmente protegidos.

En la fórmula (VII), s es un número entero con un valor que varía entre 0 y 10, tal como entre 0 y 6 o, en algunos casos, entre 0 y 4. Algunos ejemplos específicos de compuestos adecuados que tienen la fórmula (VII) son monovinil éter (s es 0), incluyendo amino e hidroxialquil vinil éteres, tales como 3-aminopropil vinil éter y 4-hidroxibutil vinil éter (butanodiol monovinil éter), así como alquil vinil éteres no sustituidos, tales como etil vinil éter. Otros ejemplos de compuestos de fórmula (VII) incluyen alil éteres (s es 1), tales como 4-aminobutil alil éter, 3-hidroxipropil alil éter, etc.

En ciertas formas de realización de la presente invención, se hacen reaccionar (n) moles de un politiol, tal como los tioles monoméricos o poliméricos descritos anteriormente, o una mezcla de al menos dos politioles diferentes, con ($> n$, tal como $n + 1$) moles de un reactante que comprende un compuesto que comprende al menos un grupo (met)acrilato, o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que comprende al menos un grupo (met)acrilato, en presencia de un catalizador apropiado. Este método proporciona polímeros polifuncionales terminados en vinilo.

En ciertas formas de realización de la presente invención, se preparan análogos de los polímeros terminados en vinilo mediante la reacción de (i) (n) moles de un politiol, tal como los tioles monoméricos o poliméricos descritos anteriormente, o una mezcla de al menos dos politioles diferentes, con (ii) ($> n$, tal como $n + 1$) moles de un reactante que comprende un compuesto que comprende al menos un grupo (met)acrilato, o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que comprende al menos un grupo (met)acrilato y (iii) entre 0,05 y 2 moles de un compuesto con la fórmula (VIII)



o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula (VIII), en presencia de un catalizador apropiado. En la fórmula (VIII), R designa un n-alquilo C_{1-6} que está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R designa H o un grupo n-alquilo C_{1-6} .

Los compuestos de fórmula (VIII) son monotioles, que pueden estar sin sustituir o sustituidos con, por ejemplo, grupos hidroxilo o amino. Algunos ejemplos de compuestos de fórmula (VIII) incluyen mercaptoalcoholes, tales como 3-mercaptopropanol y mercaptoaminas, tales como 4-mercaptobutilamina.

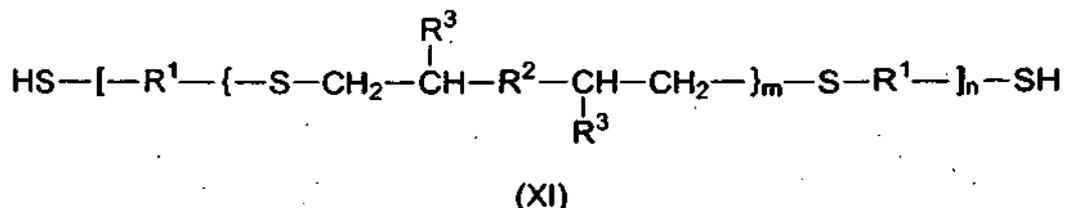
Como se podrá apreciar a partir de la siguiente descripción, los polímeros de la presente invención comprenden una

estructura que comprende la fórmula (I), descrita anteriormente.

R² en la fórmula (I) designa una fracción derivada de (met)acrilato de alilo. Por lo tanto, la presente invención se refiere a polímeros en los que R² en la fórmula (I) designa una estructura de fórmula (X):

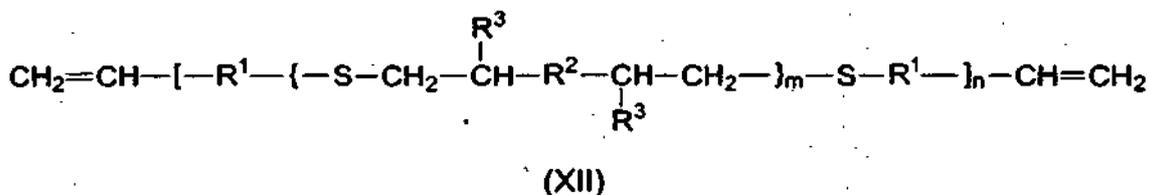


Como podrán apreciar los expertos en la técnica basándose en la descripción anterior, en ciertas formas de realización, los polímeros de la presente invención comprenden un politioéter difuncional terminado en tiol (desprotegido). En estas formas de realización, el polímero tiene la estructura de fórmula (XI):



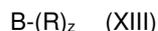
en la que R¹, R², R³, m y n en la fórmula (XI) son como se han descrito anteriormente con respecto a las fórmulas (I). En ciertas formas de realización, dichos polímeros están protegidos por la sustitución de los grupos -SH terminales con -S-(CH₂)_{2+x}-O-R, en la que R designa un n-alquilo C₁₋₆ que está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R designa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆ y x es un número entero con un valor que varía entre 0 y 10. Dichas protecciones pueden producirse mediante la reacción del grupo tiol terminal con un ω-alquencil éter, tal como un monovinil éter, incluyendo en la mezcla de reacción un agente protector o una mezcla de los mismos, como se ha descrito con detalle anteriormente.

Como también podrán apreciar los expertos en la técnica, en ciertas formas de realización, los polímeros de la presente invención comprenden un politioéter difuncional terminado en vinilo. En estas formas de realización, el polímero tiene la estructura de fórmula (XII):



en la que R¹, R², R³, m y n en la fórmula (XII) son como se han descrito anteriormente con respecto a las fórmulas (I). En ciertas formas de realización, los grupos -CH=CH₂ terminales están sustituidos con -C-CH₂-R, en la que R designa un n-alquilo C₁₋₆ que está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R designa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆. Dichas protecciones pueden producirse mediante la reacción del grupo olefínico terminal con un monotiol, tal como un mercaptoalcohol o una mercaptoamina, incluyendo en la mezcla de reacción un agente protector o una mezcla de dos o más de los mismos, como se ha descrito con detalle anteriormente.

En ciertas formas de realización, como se acaba de indicar, los polímeros de la presente invención comprenden un politioéter lineal con una funcionalidad de 2 (considerando el alquilo y otros protectores no reactivos en este total). Si se desea, sin embargo, pueden prepararse politioéteres con una funcionalidad mayor a partir de dichos polímeros mediante el uso de un agente de polifuncionalización. El agente de polifuncionalización puede incluir, por ejemplo, entre 3 y 6 de dichas fracciones y puede denominarse un agente de polifuncionalización "z-valente" en la que z es el número de dichas fracciones incluidas en el agente, y por lo tanto el número de ramas individuales que comprende el polímero. Dichos agentes de polifuncionalización pueden estar representados por la fórmula (XIII)



en la que R en la fórmula (XIII) designa una fracción que es reactiva con el -SH o el -CH=CH₂ terminal y que puede ser igual o diferente, y B es el residuo z-valente del agente de polifuncionalización, es decir, la porción del agente distinta a las fracciones reactivas.

Como resultado, ciertas formas de realización de la presente invención están dirigidas a polímeros que comprenden una estructura que comprende la fórmula (XIV):



5 en la que B en la fórmula (XIV) designa un residuo z-valente de un agente de polifuncionalización, A designa una estructura con la fórmula (I) descrita anteriormente, y es 0 o 1, z es un número entero con un valor que varía entre 3 y 6, R³ designa un enlace sencillo cuando y es 0 y -S-(CH₂)₂-[O-R²]_m-Q- (en la que R² y m son como se han descrito anteriormente en la fórmula (I)) cuando y es 1, y R⁴ designa -SH o -S-(-CH₂)_{2+x}-C-R⁵ cuando y es 0 y -CH=CH₂ o -(-CH₂)₂-S-R⁵ cuando y es 1 (en la que x es un número entero con un valor que varía entre 0 y 10, y R⁵ designa un grupo n-alquilo C₁₋₆ que está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R es H o un grupo n-alquilo C₁₋₆).

10 Como con los polímeros difuncionales descritos anteriormente, los anteriores polímeros con una funcionalidad mayor de 2 pueden incluir grupos terminales tiol o grupos -CH=CH₂, o grupos terminales -S-(-CH₂)_{2+x}-O-R o -C-CH₂-R, en la que x es un número entero con un valor que varía entre 0 y 10 y R designa un n-alquilo C₁₋₆ que está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R designa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆. Los polímeros parcialmente protegidos, es decir, los polímeros en los que algunas, pero no todas, las ramas están protegidas, también están en el ámbito de la presente invención.

20 Algunos agentes de polifuncionalización específicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen agentes de trifuncionalización, es decir, compuestos en los que z es 3. Algunos agentes de trifuncionalización adecuados incluyen cianurato de trialilo (TAC), en el que R en la fórmula (XIII) es alilo y 1,2,3-propanotriol, en el que R en la fórmula (XIII) es tiol. En ciertas formas de realización, el agente de polifuncionalización comprende un (met)acrilato polifuncional que comprende al menos tres grupos (met)acrilato, tal como cualquiera de los (met)acrilatos trifuncionales, tetrafuncionales, pentafuncionales y hexafuncionales que se identificaron anteriormente, incluyendo las mezclas de los mismos.

25 Otros agentes de polifuncionalización útiles incluyen trimetilolpropano trivinil éter y los politioles descritos en las patentes de EE.UU. N^{os} 4.366.307 en la col. 4, líneas 6 a 23 y en la col. 6, líneas 18 a 55; 4.609.762 en la col. 8, línea 60 hasta la col. 9, línea 55; y 5.225.472 en la col. 4, líneas 8 a 32, cuyas desvelaciones se incorporan en el presente documento como referencia. También pueden usarse mezclas de agentes de polifuncionalización.

30 Como resultado, ciertos polímeros de la presente invención pueden tener un amplio intervalo de funcionalidad media. Por ejemplo, los agentes de trifuncionalización pueden proporcionar unas funcionalidades medias de entre aproximadamente 2,05 y 3,0, tal como entre 2,1 y 2,6. Pueden conseguirse unos intervalos de funcionalidad medios más amplios mediante el uso de agentes de polifuncionalización tetrafuncionales o con una funcionalidad mayor. La funcionalidad también puede conseguirse mediante factores tales como la estequiometría, como comprenderán los expertos en la técnica.

35 Los polímeros de la presente invención con una funcionalidad mayor de 2 pueden prepararse de forma similar a la de los polímeros difuncionales descritos anteriormente. En ciertas formas de realización, dichos polímeros se preparan mediante la combinación de (i) uno o más politioles, tales como los tioles monoméricos o poliméricos descritos anteriormente, con (ii) (met)acrilato de alilo y (iii) un agente de polifuncionalización y haciendo reaccionar la mezcla. Por lo tanto, de acuerdo con ciertas formas de realización de la presente invención, se combinan (> n, tal como n + 1) moles de uno o más politioles, (n) moles de (met)acrilato de alilo y uno o más agentes de polifuncionalización z-valentes, para formar una mezcla de reacción. A continuación la mezcla se hace reaccionar, posiblemente en presencia de un catalizador adecuado, para proporcionar polímeros terminados en tiol. Pueden prepararse análogos protegidos de dichos polímeros mediante la inclusión en la mezcla de reacción de entre 0,05 y 2 moles de uno o más compuestos protectores apropiados, tales como los descritos anteriormente con referencia a la fórmula (VII).

40 En ciertas formas de realización, se combinan (n) moles de uno o más politioles, (> n, tal como n + 1) moles de met(acrilato) de alilo y uno o más agentes de polifuncionalización z-valentes, para formar una mezcla de reacción y después hacerla reaccionar como se ha descrito anteriormente para proporcionar polímeros polifuncionales terminados en olefina. Pueden prepararse análogos protegidos de dichos polímeros mediante la inclusión en la mezcla de reacción de uno o más compuestos protectores apropiados, tales como los descritos anteriormente con referencia a la fórmula (VIII).

45 Los polímeros de la presente invención pueden prepararse mediante la combinación de uno o más politioles y met(acrilato) de alilo, opcionalmente junto con uno o más compuestos protectores y/o uno o más agentes de polifuncionalización, seguido de la adición de un catalizador apropiado y llevando a cabo la reacción a una temperatura de entre 25° y 120 °C durante un tiempo de entre 2 y 24 horas. En algunos casos, la reacción puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 70° y 90 °C durante un tiempo de entre 2 y 6 horas.

Algunos catalizadores adecuados incluyen bases tanto inorgánicas como orgánicas, tales como trietilamina y 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU). En ciertos casos pueden usarse compuestos azo tales como compuestos azobisnitrilo, tales como AIBN; peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno.

En ciertas formas de realización, también puede usarse un inhibidor de radicales libres para evitar la polimerización prematura por radicales libres de uno o más de los reactantes. Puede utilizarse cualquier inhibidor de radicales libres, incluyendo inhibidores fenólicos, tales como 4-metoxifenol, 4-etoxifenol, 2,6-diterciario-butil-para-cresol, y similares, o inhibidores quinónicos tales como quinona, 2-metilquinona, metilhidroquinona, y similares. En ciertas formas de realización, el inhibidor, si está presente, comprende entre el 0,01 por ciento y el 5 por ciento en peso de los reactantes.

En ciertas formas de realización, antes del curado, los polímeros de la presente invención pueden estar sin gelificar o sustancialmente exentos de reticulación. Por "sin gelificar" se entiende que el polímero está sustancialmente exento de reticulación y tiene una viscosidad intrínseca cuando se disuelve en un disolvente adecuado, según se determina, por ejemplo, de acuerdo con la ASTM-D1795 o con la ASTM-D4243. La viscosidad intrínseca del polímero es una indicación de su peso molecular finito. Por otro lado, un producto de reacción gelificado, dado que esencialmente tiene un peso molecular infinitamente alto, tendrá una viscosidad intrínseca demasiado alta para ser medida.

En ciertas formas de realización, los polímeros de la presente invención tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) que no es mayor de $-50\text{ }^\circ\text{C}$, tal como no mayor de $-55\text{ }^\circ\text{C}$ y en algún caso, no mayor de $-60\text{ }^\circ\text{C}$. En ciertas formas de realización, la T_g de los polímeros de la presente invención varía entre $-85\text{ }^\circ\text{C}$ y $-50\text{ }^\circ\text{C}$, tal como entre $-70\text{ }^\circ\text{C}$ y $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Los valores de la T_g presentados en el presente documento están determinados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En ciertas formas de realización, los polímeros de la presente invención tienen un peso molecular medio en número que varía entre 500 y 20.000 gramos por mol, tal como entre 1.000 y 10.000 gramos por mol, o, en algunos casos, entre 2.000 y 5.000 gramos por mol, siendo determinado el peso molecular mediante una cromatografía de penetración en gel mediante el uso de un estándar de poliestireno.

En ciertas formas de realización, los polímeros de la presente invención tienen una viscosidad de menos de $50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (500 poises), tal como menor de $30\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (300 poises), a una temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión de aproximadamente 760 mm de Hg determinada de acuerdo con la ASTM D-2849 §79 - 90 mediante el uso de un viscosímetro de Brookfield.

Los polímeros de la presente invención pueden ser útiles en una gran diversidad de aplicaciones, incluyendo como un componente de composiciones de recubrimiento, adhesivas y/o sellantes, tales como composiciones curables en aplicaciones en las que es importante una flexibilidad a baja temperatura y resistencia al combustible. Dichas composiciones curables pueden ser útiles en aplicaciones aeroespaciales, tales como sellantes aeroespaciales y revestimientos para tanques de combustible. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a composiciones curables que comprenden al menos un polímero de la presente invención.

En ciertas formas de realización, los polímeros de la presente invención están presentes en dichas composiciones curables en una cantidad de aproximadamente entre el 30 por ciento en peso y el 90 por ciento en peso, tal como entre el 40 y el 80 por ciento en peso, o, en algunos casos, entre el 45 y el 75 por ciento en peso, basándose en el porcentaje en peso del peso de todos los componentes no volátiles de la composición curable.

En ciertas formas de realización, las composiciones curables de la presente invención también comprenden un agente de curado que comprende al menos dos grupos reactivos que son reactivos con los grupos reactivos del polímero. Por ejemplo, cuando el polímero de la presente invención que está incluido en la composición curable comprende grupos tiol reactivos como los descritos anteriormente, los agentes de curado adecuados pueden incluir uno o más poliolefinas, poliácridatos, óxidos metálicos, poliepóxidos o una mezcla de los mismos. Algunos agentes de curado útiles en las composiciones curables de la presente invención, particularmente en aquellas formas de realización en las que el polímero comprende grupos tiol reactivos, incluyen poliepóxidos o resinas epoxi funcionales, por ejemplo, diepóxido de hidantoína, epóxidos de bisfenol-A, epóxidos de bisfenol-F, epóxidos de tipo novolac, poliepóxidos alifáticos y cualquiera de las resinas epoxidadas insaturadas y fenólicas. Otros agentes de curado útiles incluyen compuestos insaturados, tales como ésteres (met)acrílicos de polioles disponibles comercialmente, compuestos de resina insaturados sintéticos o naturales, TAC y los polímeros terminados en olefina de la presente invención. También pueden obtenerse unos curados útiles a través del acoplamiento oxidativo de los grupos tiol mediante el uso de peróxidos orgánicos o inorgánicos (por ejemplo, MnO_2) conocidos por los expertos en la técnica. La selección del agente de curado en particular puede afectar a la T_g de la composición curada. Por ejemplo, los agentes de curado que tienen una T_g significativamente menor que la T_g del polímero pueden disminuir la T_g de la composición curada.

Dependiendo de la naturaleza del (los) polímero(s) usado(s) en las composiciones curables de la presente invención, la composición puede comprender, en ciertas formas de realización, entre el 90 por ciento y el 150 por ciento, tal como entre el 95 por ciento y el 125 por ciento, de la cantidad estequiométrica del (los) agente(s) de curado seleccionado(s) basándose en los equivalentes de -SH.

En ciertas formas de realización, las composiciones curables de la presente invención también comprenden al menos un agente de relleno. Los agentes de relleno pueden añadirse, si se desea, a las composiciones curables de la presente invención, por ejemplo, para impartir resistencia a impactos, controlar la viscosidad de la composición, modificar las propiedades eléctricas de la composición o controlar la gravedad específica de la composición. Algunos agentes de relleno adecuados para su uso en las composiciones curables de la presente invención incluyen, por ejemplo, negro de carbón, carbonato de calcio, sílice y polímeros en polvo. Algunos ejemplos de agentes de relleno incluyen sílice hidrófoba precipitada Sipernat® D-13 (Degussa), carbonato de calcio precipitado Winnofil® SPM (Solvay Chemical TS-270 (Cabot Corp.)), dióxido de titanio (DuPont), hidróxido de aluminio y polvo ultrafino de poliamida Orgasol® 1002 D Nat 1 (Atofina Chemicals). En ciertas formas de realización, la composición curable comprende entre el 5 y el 70 por ciento en peso del agente de relleno basado en el peso total de la composición curable.

En ciertas formas de realización, las composiciones curables de la presente invención también pueden comprender uno o más promotores de la adhesión. Algunos promotores de la adhesión adecuados incluyen fenólicos, tales como la resina fenólica METHYLON disponible en Occidental Chemicals, organosilanos, incluyendo silanos epoxi, mercapto o amino funcionales, tales como A-187 y A-1100 disponibles comercialmente en OSi Specialties. En ciertas formas de realización, un promotor de la adhesión se emplea en una cantidad que varía entre el 0,1 y el 15 por ciento en peso basado en el peso total de la composición curable.

En ciertas formas de realización, las composiciones curables de la presente invención también comprenden un plastificante. Algunos plastificantes adecuados incluyen ésteres de ftalato, parafinas cloradas y terfenilos hidrogenados, entre otros. Algunos ejemplos de plastificantes útiles incluyen polifenilo modificado HB-40® (Solutia, Inc.) y aceite tung (Campbell & Co.). El plastificante, si está presente, puede comprender, en ciertas formas de realización, entre el 1 y el 40 por ciento en peso, tal como entre el 1 y el 8 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición curable.

En ciertas formas de realización, la composición curable también comprende uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol isopropílico, entre otros. En ciertas formas de realización, dichos disolventes pueden estar presentes en una cantidad de hasta el 15 por ciento en peso, tal como menos del 15 por ciento en peso, o menos del 10 por ciento en peso, estando el porcentaje en peso basado en el peso total de la composición curable.

Además de los ingredientes anteriores, las composiciones curables de la presente invención pueden incluir opcionalmente uno o más de los siguientes: pigmentos; tixotropos; acelerantes; retardantes; y agentes de enmascaramiento. Algunos pigmentos útiles incluyen negro de carbón, carbonato de calcio y un óxido metálico, entre otros. En ciertas formas de realización, dichos pigmentos comprenden entre el 0,1 y el 10 por ciento en peso basado en el peso total de la composición curable. Algunos tixotropos útiles incluyen, por ejemplo, sílice ahumada y negro de carbón y, en ciertas formas de realización, comprenden entre el 0,1 y el 5 por ciento en peso basado en el peso total de la composición curable.

Las composiciones curables de la presente invención pueden aplicarse a cualquier sustrato adecuado. Algunos sustratos comunes en los que pueden aplicarse las composiciones curables de la presente invención pueden incluir titanio, acero inoxidable, aluminio, formas anodizadas, imprimadas, con recubrimiento orgánico y con recubrimiento cromado de los mismos, epoxi, uretano, grafito, composite de fibra de vidrio, KEVLAR®, acrílicos y policarbonatos, entre otros.

La presente invención también se refiere a métodos para el sellado o el recubrimiento de un sustrato que comprenden: (a) la aplicación a al menos una porción del sustrato de una composición curable y (b) el curado de la composición. En estos métodos, la composición curable comprende una composición curable de la presente invención.

De acuerdo con los métodos de la presente invención, la composición curable se cura. Según se usa en el presente documento, el término "cura" significa que cualquiera de los componentes reticulables de la composición curable está al menos parcialmente reticulado. En ciertas formas de realización, la densidad de reticulación de los componentes reticulables, es decir, el grado de reticulación, varía entre el 5 % y el 100 % de la reticulación completa, tal como entre el 35 % y el 85 % de la reticulación completa. Para las composiciones sellantes, por ejemplo, el grado de curado puede estimarse determinando el índice de extrusión de la composición en función del tiempo. El índice de extrusión es el índice con el que una mezcla de formulación sellante, es decir, una formulación sellante junto con un sistema acelerante, es extruida desde un dispositivo aplicador. Según se mezcla la formulación sellante con el sistema acelerante comienza el curado, y el índice de extrusión cambia con el tiempo. El índice de extrusión está por lo tanto inversamente relacionado con el grado de curado. Cuando el grado de curado es bajo, la viscosidad de la formulación sellante mixta no gelificante es baja, y por lo tanto el índice de extrusión es alto.

Cuando la reacción se aproxima a su conclusión, la viscosidad se hace muy alta y el índice de extrusión se hace por lo tanto bajo. El índice de extrusión puede medirse de acuerdo con el Método de la AMS 3276 (sección 4.5.10).

5 En ciertas formas de realización de los métodos de la presente invención, la composición curable se cura a una temperatura que varía entre 0 °C y 100 °C.

10 En ciertas formas de realización de los métodos de la presente invención, la composición curable se cura exponiendo la composición a una fuente de energía. En ciertas formas de realización, tal como cuando la composición curable comprende un polímero de la presente invención que comprende grupos reactivos insaturados etilénicamente, tales como grupos olefínicos, la composición curable puede ser curable mediante radiación. Según se usa en el presente documento, el término "curable mediante radiación" se refiere a materiales con componentes reactivos que son polimerizables mediante una exposición a una fuente de energía, tal como un haz de electrones (EB), luz UV o luz visible.

15 Por lo tanto, en ciertas formas de realización, las composiciones curables de la presente invención pueden curarse mediante su exposición a una radiación ionizante y/o a luz ultravioleta. La radiación ionizante es una radiación con una energía al menos suficiente para producir iones tanto directa como indirectamente en un medio formado por materiales comunes tales como aire o agua, e incluye, por ejemplo, electrones acelerados producidos por dispositivos de haces de electrones generalmente conocidos. Cuando se usan dispositivos de haces de electrones para curar una composición de la invención, la energía de los electrones acelerados varía normalmente entre 20 aproximadamente 100.000 electronvoltios y aproximadamente 300.000 electronvoltios. La cantidad de radiación ionizante en rads para el curado de una composición de la invención variará dependiendo de factores tales como la formulación en particular de la composición curable, el espesor de la capa aplicada de la composición curable sobre el sustrato, la temperatura de la composición, y similares. Sin embargo, en ciertas formas de realización, las 25 composiciones curables de la invención pueden curarse con unas dosis bajas de radiación por haz de electrones.

Puede emplearse radiación ultravioleta procedente de cualquier fuente adecuada que emita una luz ultravioleta con una longitud de onda que varíe entre, por ejemplo, 180 y 400 nanómetros, para curar ciertas composiciones curables de la invención. Algunas fuentes adecuadas de luz ultravioleta son conocidas generalmente e incluyen, por ejemplo, 30 arcos de mercurio, arcos de carbono, lámparas de mercurio a baja presión, lámparas de mercurio a presión media, lámparas de mercurio a elevada presión, arcos de plasma de flujo en remolino y diodos emisores de luz ultravioleta. Ciertas formas de realización de las composiciones curables de la invención pueden mostrar un excelente grado de curado al aire a una relativamente baja exposición de energía bajo luz ultravioleta.

35 En ciertas formas de realización, particularmente cuando el (los) polímero(s) presente(s) en la composición curable va(n) a ser curado(s) mediante radiación UV, las composiciones curables de la presente invención también comprenden uno fotoiniciador. Como apreciarán los expertos en la técnica, un fotoiniciador absorbe la radiación durante el curado y la transforma en energía química disponible para la polimerización. Los fotoiniciadores se clasifican en dos grupos principales basándose su modo de acción, pudiéndose usar cualquiera o ambos en las 40 composiciones de la presente invención. Los fotoiniciadores de tipo escisión incluyen acetofenonas, α -aminoalquilfenonas, benzoin éteres, benzoil oximas, óxidos de acilfosfina y óxidos de bisacilfosfina y mezclas de los mismos. Los fotoiniciadores de tipo abstracción incluyen benzofenona, cetona de Michler, tioxantona, antraquinona, canforquinona, fluorona, cetocumarina y mezclas de los mismos.

45 Algunos ejemplos específicos no limitantes de fotoiniciadores que pueden usarse en las composiciones curables de la presente invención incluyen bencilo, benzoína, benzoin metil éter, benzoin isobutil éter benzofenol, acetofenona, benzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)benzofenona, dietoxiacetofenona, fluoronas, por ejemplo, la serie de iniciadores H-Nu disponibles en Spectra Group Ltd., 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1- 50 hidroxiciclohexil fenil cetona, 2-isopropiltioxantona, α -aminoalquilfenona, por ejemplo, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona, óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenil fosfina, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoildifenilfosfina, óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)fenil fosfina, óxido de 2,6-diclorobenzoildifenilfosfina y óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, por ejemplo, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y óxido de bis(2,6-diclorobenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, y mezclas 55 de los mismos.

60 En ciertas formas de realización, las composiciones curables de la presente invención comprenden desde el 0,01 hasta el 15 por ciento en peso del fotoiniciador, o en algunas formas de realización, desde el 0,01 hasta el 10 por ciento en peso, o, en otras formas más de realización, desde el 0,01 hasta el 5 por ciento en peso del fotoiniciador basado en el peso total de la composición curable.

65 Cuando se curan, ciertas formas de realización de las composiciones curables de la presente invención pueden mostrar una buena flexibilidad a baja temperatura determinada mediante métodos conocidos, por ejemplo, los métodos descritos en la AMS (Aerospace Material Specification) 3267 §4.5.4.7, la MIL-S (Military Specification) - 8802E §3.3.12 y la MIL-S-29574 y mediante métodos similares a los descritos en la ASTM (American Society for Testing and Materials) D522-88, que se incorporan en el presente documento como referencia.

En ciertas formas de realización, las composiciones curables de la presente invención muestran unas características muy deseables de resistencia al combustible cuando se curan, debido al menos en parte al uso de los polímeros analizados en el presente documento. La resistencia al combustible de una composición curada puede ser determinada mediante el porcentaje de hinchamiento en volumen tras una exposición prolongada de la composición curada a un combustible hidrocarbonado, que puede ser determinado cuantitativamente mediante el uso de métodos similares a los descritos en la ASTM D792 o en la AMS 3269, que se incorporan en el presente documento como referencia. Para el ensayo de resistencia al combustible, la composición curada puede prepararse a partir de 100 partes en peso de un polímero terminado en tiol, 50 partes en peso de carbonato de calcio precipitado y un agente de curado epoxi en una proporción equivalente de 1:1 entre los grupos mercapto y los grupos epoxi. El agente epoxi de curado se prepara a partir de una proporción ponderal de 60:40 entre bisfenol A diglicidil éter EPON 828 (disponible en Shell Chemical) y resina novolac bisfenol A DEN 431 (disponible en Dow Chemical).

En ciertas formas de realización de la presente invención, la composición curada muestra un porcentaje de hinchamiento en volumen no mayor del 40 %, tal como no mayor del 25 % o, en algunos casos, no mayor del 20 %, tras su inmersión durante una semana a 140°F (60 °C) y a la presión ambiental en un fluido de inyección de referencia (JRF) de tipo 1. El fluido de inyección de referencia JRF de tipo 1, según se emplea en el presente documento para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (véase la AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989), §3.1.1 y siguientes, disponible en la SAE (Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa.) (que se incorpora en el presente documento como referencia):

Tolueno	28 ± 1 % en volumen
Ciclohexano (técnico)	34 ± 1 % en volumen
Isooctano	38 ± 1 % en volumen
Disulfuro de dibutilo terciario (<i>doctor sweet</i>)	1 ± 0,005 % en volumen
Terciario butil mercaptano otro	0,015 % ± 0,0015 en peso de los cuatro componentes

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, que sin embargo, no deben ser considerados como limitantes de la invención en sus detalles. Salvo que se indique de otro modo, todas las partes y porcentajes en los siguientes ejemplos, así como a lo largo de la memoria descriptiva, son en peso.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 (no es un ejemplo de la presente invención)

Se cargó un matraz de 3 litros de cuatro cuellos de fondo redondo equipado con un termómetro, un agitador mecánico; una entrada de gas nitrógeno y un embudo de adición, con 981,24 gramos (5,38 moles) de dimercaptodioxaoctano (DMDO) y 47,18 gramos (0,19 mol) de cianurato de trialilo (TAC). El matraz se purgó con nitrógeno y su contenido se calentó con agitación a 70 °C durante 5 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente y se mezcló con 1,00 g de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y 100 ml de etanol. Con agitación y enfriando con un baño de agua, se introdujeron 971,60 gramos (4,54 moles) de diacrilato de dietilenglicol (DEG-DA) en el matraz durante 8 horas. La mezcla de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 3 horas y se calentó a 70 °C durante 5 horas. La evacuación de la mezcla de reacción a 70 °C / 7 – 8 mm de Hg durante 2 horas proporcionó un polímero líquido de color blanco opaco. El rendimiento de polímero fue de 2.000 gramos (100 %). El polímero tenía una viscosidad de 15,6 Pa • s (156 poises) a una temperatura de 25 °C y a una presión de aproximadamente 760 mm de Hg determinada de acuerdo con la ASTM D-2849 §79 - 90 mediante el uso de un viscosímetro de Brookfield, una Tg de -48 °C determinada mediante calorimetría diferencial de barrido y un peso molecular medio en número de 3.376 determinado mediante cromatografía de penetración en gel mediante el uso de un estándar de poliestireno.

Ejemplo 2

Se cargó un matraz de 100 mililitros de cuatro cuellos de fondo redondo equipado con un termómetro, un agitador mecánico, una entrada de gas nitrógeno y un embudo de adición, con 36,66 gramos (0,2 moles) de DMDO, 0,06 gramos de 4-metoxifenol, 0,03 gramos de DBU y 3 mililitros de etanol. Con agitación y enfriando con un baño de agua, se introdujeron 21,75 gramos (0,17 mol) de metacrilato de alilo (AMA) en el matraz durante 1,5 horas. La mezcla de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 8 horas y se calentó a 70 °C durante 4,5 horas. El etanol se eliminó a vacío y se añadieron 1,59 gramos (0,006 mol) de TAC a la mezcla de reacción. El matraz se purgó con nitrógeno y su contenido se calentó a 70 °C. Se añadieron nueve porciones (de 0,036 g cada una) del iniciador de radicales libres Vazo®67 [de Du Pont, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)] después cada 2 horas para completar la reacción. La evacuación de la mezcla de reacción a 70 °C / 7 – 8 mm de Hg durante 0,5 horas proporcionó un polímero de color ámbar claro. El rendimiento de polímero fue de 60 gramos (100 %). El polímero tenía una viscosidad de 31,9 Pa • s (319 poises) a una temperatura de 25 °C y a una presión de aproximadamente 760 mm de Hg determinada de acuerdo con la ASTM D-2849 §79 - 90 mediante el uso de un viscosímetro, una Tg de -59 °C determinada mediante calorimetría diferencial de barrido y un peso molecular medio en número de 4.644 determinado mediante cromatografía de penetración en gel mediante el uso de un estándar de poliestireno.

Ejemplo 3 (no es un ejemplo de la presente invención)

5 Se preparó una composición sellante mediante la combinación de 85 partes en peso del polímero del Ejemplo 1, 15 partes en peso de polímero PERMAPOL P5 (disponible comercialmente en PRC-DeSoto International, Glendale, California), 1,5 partes en peso de resina Metilon 75108 (disponible comercialmente en Resolution Performance Products, Houston, Texas), 1,0 partes en peso de un promotor de la adhesión de resina fenólica, 1,0 partes en peso de dióxido de titanio, 5 partes en peso hidróxido de aluminio, 50 partes en peso carbonato de calcio, 0,5 partes en peso de Tyzor® TPT (disponible comercialmente en E.I. DuPont de Nemours y Co., Wilmington, DE), 2,0 partes en peso de amino silano A-1100 (disponible comercialmente en OSi Specialties, Inc., Greenwich, CT), 1,0 partes en peso de amino silano A-1120 (disponible comercialmente en OSi Specialties, Inc., Greenwich, CT), 0,8 partes en peso de Dabco 33LV (trietilendiamina en dipropilenglicol, disponible comercialmente en Air Products & Chemicals) y 0,5 partes en peso de aceite tung.

15 TABLA 1

Propiedad	Ejemplo 3
Viscosidad ¹	13.500 poises
Caudal ²	
30 minutos	0,2 pulgadas
50 minutos	0,2 pulgadas
90 minutos	0,2 pulgadas
Tiempo de aplicación después de 2 horas ³	72 gramos/minuto
Tiempo hasta quedar libre de pegajosidad ⁴	< 24 horas
Dureza tras el curado ⁵	
1 día	20 rex
2 días	42 rex
3 días	50 rex
Adhesión ⁶	
Alodine 1200 (seco, 7 días)	44 lbf/in (99 % de CF)
Alodine 1200 (NaCl, 140°F, 7 días)	36 lbf/in (100 % de CF)
Alodine 1200 (JRF-1, 140°F, 7 días)	29 lbf/in (100 % de CF)
SA anodizado (seco, 7 días)	43 lbf/in (100 % de CF)
SA anodizado 1200 (NaCl, 140°F, 7 días)	35 lbf/in (100 % de CF)
SA anodizado (JRF-1, 140°F, 7 días)	29 lbf/in (100 % de CF)
Mil C (seco, 7 días)	42 lbf/in (100 % de CF)
Mil C (NaCl, 140°F, 7 días)	34 lbf/in (100 % de CF)
Mil C (JRF-1, 140°F, días)	31 lbf/in (100 % de CF)
Tracción (seco) ⁷	350 psi
Tracción (JRF-1, 140°F, 17 días)	320 psi
Tracción (NaCl, 140°F, 17 días)	280 psi
Elongación (seco)	275 %
Elongación (JRF-1, 140°F, 17 días)	200 %
Elongación (NaCl, 140°F, 17 días)	300 %
¹ La viscosidad se midió de acuerdo con el procedimiento descrito en la AMS (Aerospace Material Specification) 3265B, §3.6.3, procedimiento de ensayo AS5127/1 (para compuestos sellantes de la Clase B), § 5.3. ² El caudal se midió de acuerdo con el procedimiento descrito en la AMS 3265B, § 3.6.5, procedimiento de ensayo AS5127/1, §5.5.1. ³ El tiempo de aplicación se midió de acuerdo con el procedimiento descrito en la AMS 3265B, § 3.6.6, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 5.6.2. ⁴ El tiempo hasta quedar libre de pegajosidad se midió de acuerdo con el procedimiento descrito en la AMS 3265B, § 3.6.8, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 5.8. ⁵ La dureza tras el curado se midió de acuerdo con el procedimiento descrito en la AMS 3265B, § 3.6.9, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 5.9. ⁶ La adhesión se midió en varias condiciones de acuerdo con el procedimiento descrito en la AMS 3265B, § 3.6.23, procedimiento de ensayo AMS 3265, § 4.6.4. ⁷ La resistencia a la tracción y la elongación se midieron en varias condiciones de acuerdo con el procedimiento descrito en la AMS 3265B, § 3.6.20, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 7.7.	

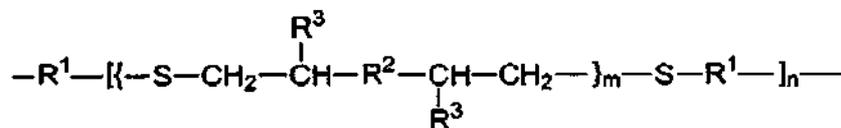
Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que pueden realizarse modificaciones en la invención sin desviarse de los conceptos desvelados en la descripción anterior. Dichas modificaciones deben considerarse como incluidas

en las siguientes reivindicaciones, salvo que las reivindicaciones, por su lenguaje, lo establezcan expresamente de otro modo. Consecuentemente, las formas de realización en particular descritas con detalle en el presente documento son únicamente ilustrativas y no son limitantes del ámbito de la invención, a la que se le va a proporcionar la amplitud completa de las reivindicaciones anexas y de cualquiera y todos los equivalentes de las mismas.

5

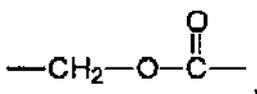
REIVINDICACIONES

1. Un polímero que comprende una estructura que comprende la fórmula:



5 en la que,

10 R^1 se elige independientemente de entre un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilcicloalquileo C_{6-10} , $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ o $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en la que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo, en la que p es un número entero con un valor que varía entre 2 y 6, q es un número entero con un valor que varía entre 1 y 5, r es un número entero con un valor que varía entre 2 y 10, y X se elige de entre O, S y $-NR-$, en la que R es hidrógeno o metilo, R^2 designa una estructura que comprende la fórmula



15 R^3 se elige independientemente de entre hidrógeno y un grupo alquilo, n es un número entero con un valor que varía entre 1 y 60, y m es un número racional con un valor que varía entre 0 y 10, y en donde el polímero se prepara mediante un método que comprende la reacción de un compuesto que comprende al menos dos grupos tiol reactivos con (met)acrilato de alilo.

20 2. El polímero de la reivindicación 1 que comprende una estructura que comprende la fórmula:



25 en la que

A designa una estructura que comprende la fórmula de la reivindicación 1, y es 0 o 1, R^3 designa un enlace sencillo cuando y es 0, y $-S-(CH_2)_2-[-O-R^2-]_m-O-$ en la que m es un número racional con un valor que varía entre 0 y 10, cuando y es 1, y R^4 designa un grupo tiol o $-S-(CH_2)_{2+s}-O-R^5$ cuando y es 0 y $-CH_2-CH_2$ o $-(CH_2)_2-S-R^5$ cuando y es 1, en la que s es un número entero con un valor que varía entre 0 y 10, y R^5 designa un grupo n-alquilo C_{1-6} que está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo $-OH$ o $-NHR$, en la que R es H o un grupo n-alquilo C_{1-6} .

35 3. El polímero de la reivindicación 1, en el que el reactante que comprende al menos dos grupos tiol comprende un politiol monomérico que comprende un ditiol con la fórmula:

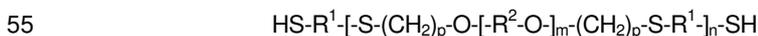


40 en la que

R designa un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo C_{6-10} alquilcicloalquileo, $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ o $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ en la que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo, en la que p es un número entero que varía entre 2 y 6, q es un número entero que varía entre 1 y 5, r es un número entero que varía entre 2 y 10, y X se elige de entre O, S o $-NR-$, en la que R es hidrógeno o metilo.

45 4. El polímero de la reivindicación 1, en el que el reactante que comprende al menos dos grupos tiol comprende un politiol monomérico que comprende un polímero terminado en tiol preparado mediante la reacción de los reactantes que comprenden (i) un monómero de polivinil éter y (ii) un monómero de politiol.

50 5. El polímero de la reivindicación 4, en el que el politiol polimérico comprende una estructura que comprende la fórmula:



55 en la que,

R¹ designa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀, un grupo heterocíclico, $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q[-(\text{CH}_2)_r]$; o $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q[-(\text{CH}_2)_r]$ en la que al menos una unidad $-\text{CH}_2-$ está sustituida con un grupo metilo, en la que p es un número entero con un valor que varía entre 2 y 6, q es un número entero con un valor que varía entre 1 y 5, r es un número entero con un valor que varía entre 2 y 10, y X designa O, S o $-\text{NR}-$, en la que R designa H o metilo;

R² designa metileno, un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₄, un grupo heterocíclico o $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q[-(\text{CH}_2)_r]$, en la que p es un número entero con un valor que varía entre 2 y 6, q es un número entero con un valor que varía entre 1 y 5, r es un número entero con un valor que varía entre 2 y 10, y X designa O, S o $-\text{NR}-$, en la que R designa H o metilo;

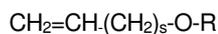
m es un número racional con un valor que varía entre 1 y 50;

n es un número entero con un valor que varía entre 1 y 60; y

p es un número entero con un valor que varía entre 2 y 6.

6. Un método para la elaboración del polímero de la reivindicación 1 que comprende hacer reaccionar (> n) moles de un politiol con (n) moles de (met)acrilato de alilo en presencia de un catalizador.

7. El método de la reivindicación 6 que comprende adicionalmente hacer reaccionar entre 0,05 y 2 moles de un compuesto con la fórmula:



en la que R designa un n-alquilo que está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo $-\text{OH}$ o $-\text{NHR}$, en la que R designa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆ y s es un número entero entre 0 y 10 con el politiol y el (met)acrilato de alilo.

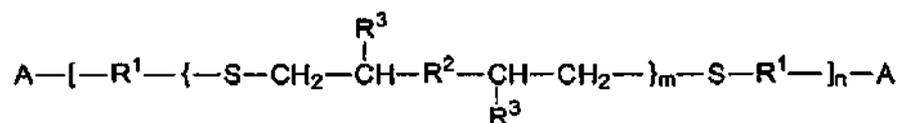
8. Un método para la elaboración del polímero de la reivindicación 1 que comprende hacer reaccionar (n) moles de un politiol con (> n) moles de (met)acrilato de alilo en presencia de un catalizador apropiado.

9. El método de la reivindicación 8 que comprende adicionalmente hacer reaccionar entre 0,05 y 2 moles de un compuesto con la fórmula:



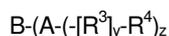
en la que R designa un n-alquilo C₁₋₆ que está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo $-\text{OH}$ o $-\text{NHR}$, en la que R designa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆ con el politiol y el (met)acrilato de alilo.

10. El polímero de la reivindicación 1, en el que el polímero comprende una estructura con la fórmula:



en la que A es $-\text{SH}$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2$.

11. El polímero de la reivindicación 1 que comprende una estructura que comprende la fórmula:



en la que

B designa un residuo z-valente de un agente de polifuncionalización,

A designa una estructura con la fórmula de la reivindicación 1,

y es 0 o 1,

z es un número entero con un valor que varía entre 3 y 6,

R³ designa un enlace sencillo cuando y es 0 y $-\text{S}(\text{CH}_2)_2[-\text{O-R}^2]_m\text{-O-}$, en la que m es un número racional con un valor que varía entre 0 y 10, cuando y es 1, y

R⁴ designa $-\text{SH}$ o $-\text{S}(\text{CH}_2)_{2+s}\text{-O-R}^5$ cuando y es 0 y $-\text{CH}=\text{CH}_2$ o $-(\text{CH}_2)_2\text{-S-R}^5$ cuando y es 1, en la que s es un número entero con un valor que varía entre 0 y 10, y R⁵ designa un grupo n-alquilo C₁₋₆ que está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo $-\text{OH}$ o un grupo $-\text{NHR}$, en la que R es H o un grupo n-alquilo C₁₋₆.

12. El polímero de la reivindicación 11, en el que el agente de polifuncionalización comprende al menos un agente de trifuncionalización elegido de entre cianurato de trialilo, 1,2,3-propanotriol y mezclas de los mismos.

13. Una composición curable que comprende el polímero de la reivindicación 1.

14. La composición curable de la reivindicación 13, que comprende adicionalmente al menos un agente de curado que comprende al menos dos grupos reactivos que son reactivos con los grupos reactivos del polímero.

5 15. La composición curable de la reivindicación 14, en la que el agente de curado comprende una resina epoxi funcional.

16. Un método de recubrir al menos parcialmente un sustrato con la composición curable de la reivindicación 13 que comprende: (a) aplicar la composición curable a al menos una porción del sustrato y (b) curar la composición.

10 17. Un método de sellar al menos parcialmente un sustrato con la composición curable de la reivindicación 13 que comprende: (a) aplicar la composición curable a al menos una porción del sustrato y (b) curar la composición.

18. Una composición curada formada a partir de la composición curable de la reivindicación 13.

15