

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 381**

51 Int. Cl.:

C08G 75/04 (2006.01)

C08G 75/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2006** **E 11007579 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016** **EP 2420524**

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:

31.05.2016

73 Titular/es:

PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
5430 San Fernando Road
Glendale, CA 91209, US

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 572 381 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 revestimiento, adhesivas, y sellantes, que comprenden dichos polímeros. La presente invención también se refiere a métodos para el revestimiento y el sellado de sustratos con dichas composiciones.

10

Antecedentes de la invención

Se sabe que los compuestos que contienen azufre terminados en tiol son muy adecuados para su uso en diversas aplicaciones, tales como composiciones para sellantes aeroespaciales, que se debe, en gran parte, a su naturaleza resistente a combustibles después de su reticulación. Otras propiedades deseables para composiciones sellantes aeroespaciales incluyen su flexibilidad a baja temperatura, el tiempo de aplicación prologado (el tiempo durante el cual el sellante se mantiene utilizable), el corto tiempo de curado (el tiempo requerido para alcanzar una resistencia predeterminada) y la resistencia a alta temperatura, entre otros. Las composiciones sellantes que presentan al menos algunas de estas características y que contienen compuestos que contienen azufre terminados en tiol se describen en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 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

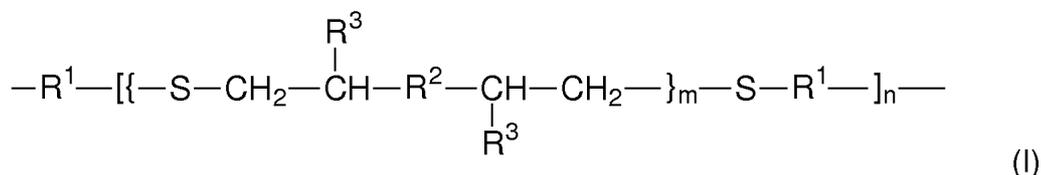
Sin embargo, en la técnica existe la necesidad de polímeros de politioéter que se puedan usar en composiciones curables que puedan presentar propiedades aceptables para composiciones aeroespaciales, tales como composiciones aeroespaciales de revestimiento o sellante, al tiempo que potencialmente tengan un coste de fabricación y/o aplicación reducido en comparación con composiciones de la técnica anterior que presentan propiedades similares.

25

Sumario de la invención

30

En ciertos aspectos, 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 selecciona independientemente entre un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, -[(CH₂)_p-X]_q-(CH₂)_r, o -[(CH₂)_p-X]_q-(CH₂)_r, en el que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, p es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 10, y X se selecciona entre O, S, y -NR-, en la que R es hidrógeno o metilo,

40

R² en la fórmula (I) representa una estructura derivada de un (met)acrilato difuncional,

45

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

n en la fórmula (I) es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 60, y

m en la fórmula (I) es un número racional que tiene un valor que oscila entre 0 y 10, y

en el que el polímero se define adicionalmente de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2.

50

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

55

En aún otros aspectos, la presente invención se refiere a métodos para la fabricación de polímeros de la presente invención.

En otros aspectos, la presente invención se refiere a métodos para revestir un sustrato que comprende: (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.

60

Además, la presente invención se refiere a métodos para el sellado de un sustrato que comprende:

(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.

5

Descripción detallada de la invención

Para los fines de la siguiente descripción detallada, ha de entenderse que la invención puede adoptar diversas variaciones y secuencias de pasos alternativas, salvo que se especifique expresamente lo contrario. Además, aparte de en cualquier ejemplo operativo, o cuando se indique lo contrario, ha de entenderse que todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades que se desea obtener por la presente invención. Por lo menos, y no como intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos en vista del número de dígitos significativos y aplicando técnicas de redondeo ordinarias.

10

15

20

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el alcance amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan con tanta precisión como sea posible. Sin embargo, cualquier valor numérico inherentemente contiene ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación típica encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

25

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

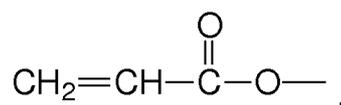
30

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural a menos que se indique específicamente lo contrario. En esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se especifique lo contrario.

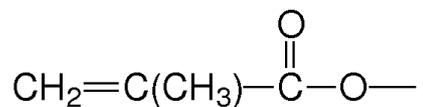
Tal como se usa en este documento, el término "polímero" se entiende que se refiere a oligómeros, homopolímeros, y copolímeros.

35

Tal como se usa en este documento, el término "(met)acrilato" y términos derivados de los mismos, incluye tanto acrilatos, que están representados por la estructura



40 como metacrilatos, que están representados por la estructura



45 Tal como se usa en este documento, el término "(met)acrilato multi-funcional" está previsto que incluya materiales que tienen una estructura que comprende dos (met)acrilatos.

50 Tal como se usa en este documento, el término "alquilo" se refiere a un grupo hidrocarbonado monovalente cíclico, ramificado, o de cadena lineal, saturado o insaturado, derivado de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un solo átomo de carbono de un alcano, alqueno, o alquino parental.

55 Tal como se usa en este documento, el término "alquileo" se refiere a un grupo hidrocarbonado divalente cíclico, ramificado, o de cadena lineal, saturado o insaturado, derivado de la eliminación de dos átomos de hidrógeno de uno o dos átomos de carbono de un alcano, alqueno o alquino parental. El término "alquileo" está previsto que incluya específicamente grupos que tienen cualquier grado o nivel o saturación, es decir, grupos que exclusivamente tienen enlaces carbono-carbono sencillos, grupos que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono, grupos que tienen uno o más triples enlaces carbono-carbono y grupos que tienen mezclas de enlaces carbono-carbono simples, dobles y triples.

60 Tal como se usa en este documento, el término "cicloalquileo" se refiere a un grupo alquileo cíclico saturado o insaturado.

Tal como se usa en este documento, el término "alquilcicloalquileno" se refiere a un cicloalquileno que contiene un grupo alquilo sustituido.

Tal como se usa en este documento, el término "grupo tiol" se refiere al radical -SH.

5

Tal como se usa en este documento, el término "grupo olefina" se refiere a un doble enlace carbono-carbono, C=C.

Tal como se usa en este documento, el término "agente de polifuncionalización" representa un compuesto que tiene más de dos restos que son reactivos con grupos terminales -SH y/o -CH=CH₂.

10

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

15



en la que A representa una estructura que comprende la fórmula (I), y es 0 o 1, R³ representa un enlace sencillo cuando y es 0 y -S-(CH₂)₂-[O-R²]_m-O- (en la que R² y m son como se ha descrito anteriormente en la fórmula (I)) cuando y es 1, y R⁴ representa un grupo tiol o -S-(-CH₂)_{2+x}-O-R⁵ cuando y es 0 y -CH=CH₂ o -(CH₂)₂-SR⁵ cuando y es 1 (en la que x es un número entero que tiene un valor que oscila entre 0 y 10, y R⁵ representa un grupo n-alquilo C₁₋₆ que está no sustituido o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R es H o un grupo n-alquilo C₁₋₆).

20

Los polímeros en los que R⁴ en la fórmula (II) es -SH son polímeros "no protegidos terminalmente" que incluyen grupos tiol terminales sin reaccionar. En ciertas realizaciones, sin embargo, los politioéteres de la presente invención son polímeros "protegidos terminalmente", es decir, el polímero incluye otros grupos terminales, tales como, por ejemplo, grupos terminales hidroxilo, grupos amina, grupos siloxano, grupos isocianato, grupos epoxi, grupos etilénicamente insaturados, o grupos alquilo.

25

Los polímeros de la presente invención son el producto de reacción de (a) un primer reactivo que comprende un compuesto que comprende dos grupos tiol reactivos, y (b) un segundo reactivo que comprende un compuesto que comprende dos grupos (met)acrilato reactivos con los grupos tiol del primer reactivo.

30

En ciertas realizaciones, los polímeros de la presente invención son líquidos a temperatura y presión ambiente. Como se usa en este documento, "temperatura y presión ambiente" representa condiciones de aproximadamente 77 °F (25 °C) y 1 atmósfera (760 mm de Hg – 101.300 Pa) de presión.

35

Los polímeros de la presente invención se forman a partir de un primer reactivo que comprende 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 sus mezclas. En ciertos casos, el material de politiol tiene un peso molecular promedio en número que oscila entre 90 y 1000 gramos por mol, tales como 90 y 500 gramos por mol.

40

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

45



en la que R en la fórmula (III) representa un grupo n-alquileno C₂₋₁₀; un grupo alquileno C₂₋₆ ramificado, que puede tener uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo, y/o grupos alcoxi; un grupo cicloalquileno C₆₋₈; un grupo alquilcicloalquileno C₆₋₁₀; -[(CH₂)_p-X]_q-(-CH₂)_r; o -[(CH₂)_p-X]_q-(-CH₂)_r en el que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, en el que p es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 10, y X incluye un heteroátomo, tal como O, S u otro radical de un heteroátomo bivalente; un grupo amina secundaria o terciaria, es decir, -NR-, en la que R es hidrógeno o metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En ciertas realizaciones, X es O o S, y por lo tanto R en la fórmula (III) es -[(CH₂)_p-O]_q-(-CH₂)_r o -[(CH₂)_p-S]_q-(-CH₂)_r. En ciertas realizaciones, p y r son iguales, tal como en el que p y r son ambos dos.

55

Los ejemplos de ditioles específicos adecuados para su uso en la preparación de los polímeros de la presente invención incluyen, sin limitación, 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, etilciclohexilditiol (ECHDT), sulfuro de dimercaptodietilo, sulfuro de dimercaptodietilo metil-sustituido, sulfuro de dimercaptodietilo dimetil-sustituido, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxapentano y sus mezclas. El material de politiol puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre grupos alquilo inferior, grupos alcoxi inferior y grupos hidroxilo. Grupos colgantes alquilo adecuados incluyen alquilo C₁-C₆ lineal, alquilo C₃-

60

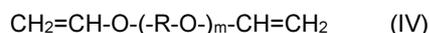
65

C₆ ramificado, ciclopentilo, y ciclohexilo.

Otros ejemplos de ditioles específicos adecuados para su uso en la preparación de 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 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 O). También es posible usar ditioles que incluyen tanto heteroátomos en la cadena de carbono principal como grupos alquilo colgantes, tales como grupos metilo. Dichos compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS metil-sustituido, tal como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH₂CH₂-SH, HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH₂-SH y DMDS dimetil sustituido, tal como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH(CH₃)CH₂-SH y HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH(CH₃)-SH

Como se ha mencionado anteriormente, los polímeros de la presente invención también se pueden formar a partir de un primer reactivo que comprende un politiol polimérico. Por ejemplo, se pueden usar uno o más polímeros terminados en tiol preparados por reacción de reactivos que comprenden (i) uno o más monómeros de polivinil éter y (ii) uno o más materiales de politiol, como reactivos a partir de los cuales se forman los polímeros de la presente invención. Los materiales de politiol 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.

Los monómeros de polivinil éter adecuados para su uso en la preparación de dichos polímeros de politiol incluyen, por ejemplo, éteres de divinilo que tienen la fórmula (IV):



en la que R en la fórmula (IV) es un grupo n-alquileo C₂₋₆, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀, o $[(\text{CH}_2)_p\text{-O-}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$, en la que p es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 5, y r es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 10.

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

Los monómeros de polivinil éter adecuados a partir de los cuales se pueden preparar polímeros de politiol incluyen monómeros de éter de divinilo, tales como éter de divinilo, éter de diviniletilenglicol (EG-DVE) (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 1), éter de divinilbutanodiol (BD-DVE) (R en la fórmula (IV) es butileno y m es 1), éter de divinilhexanodiol (DVE-HD) (R en la fórmula (IV) es hexileno y m es 1), éter de divinildietilenglicol (DEG-DVE) (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 2), éter de diviniltrietilenglicol (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 3), éter de diviniltetraetilenglicol (R en la fórmula (IV) es etileno y m es 4), éter de divinilciclohexanodimetanol, éter de divinilpolitetrahidrofurilo; monómeros de éter de trivinilo, tales como éter de triviniltrimetilopropano; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como éter de tetravinilpentaeritrol; y mezclas de dos o más monómeros de dichos éteres de polivinilo. El material de éter de polivinilo puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

Los éteres de divinilo útiles en los que R en la fórmula (IV) es alquileo C₂₋₆ ramificado se pueden preparar por reacción de un compuesto polihidroxílico con acetileno. Los compuestos ejemplares de este tipo incluyen compuestos en los que R en la fórmula (IV) es un grupo metileno sustituido con alquilo tal como -CH(CH₃)- (por ejemplo, mezclas "Pluriol®" tales como éter de divinilo PLURIOL®E-200 (BASF Corp. de Parsippany, NJ), para los que R en la fórmula (IV) es etileno y m es 3,8) o un etileno alquil-sustituido (por ejemplo -CH₂CH(CH₃)- tal como la mezcla polimérica "DPE" que incluye DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products de Wayne, NJ)).

Otros éteres de divinilo útiles incluyen compuestos en los que R en la fórmula (IV) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialquileo, tales como los que tienen un promedio de 3 unidades de monómero aproximadamente.

Se pueden usar dos o más monómeros de polivinil éter de la fórmula (IV). Por lo tanto, en algunas realizaciones, se pueden usar 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 ambas fórmulas, para producir varios politioles poliméricos que se pueden usar para formar los polímeros de la presente invención.

En algunos casos, el monómero de polivinil éter comprende del 20 a menos del 50 por ciento en moles de los reactivos usados para preparar el polímero de politiol, y, en algunos casos, del 30 a menos del 50 por ciento en

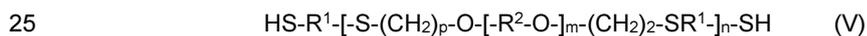
moles.

Los polímeros de politiol descritos anteriormente se pueden preparar por diversos métodos. Las cantidades relativas de materiales de politiol y éter de divinilo usados para preparar los polímeros de politiol anteriormente mencionados se seleccionan para producir grupos tiol terminales. Por lo tanto, en algunos casos, ($> n$, tal como $n + 1$) moles de un politiol que tiene la fórmula (III) o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula (III), se hacen reaccionar con (n) moles de un divinil éter que tiene 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 estar catalizada por un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen azo compuestos, 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 se puede efectuar mediante irradiación con luz ultravioleta con o sin resto fotoiniciador catiónico. Los métodos de catálisis iónicos, usando bases inorgánicas u orgánicas, por ejemplo, trietilamina, también producen materiales útiles.

Los polímeros de tiol adecuados para su uso en la preparación de los polímeros de la presente invención se pueden preparar combinando al menos un compuesto de fórmula (III) y al menos un compuesto de fórmula (IV) seguido de la adición de un catalizador apropiado, y llevar a cabo la reacción a una temperatura de 30 °C a 120 °C, tal como de 70 °C a 90 °C, durante un tiempo de 2 a 24 horas, tal como de 2 a 6 horas.

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



en la que,

R^1 en la fórmula (V) representa 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} , un grupo heterocíclico, $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q\text{-}(-\text{CH}_2\text{-})_r$; o $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q\text{-}(-\text{CH}_2\text{-})_r$ en el que al menos una unidad $-\text{CH}_2-$ está sustituida con un grupo metilo, en el que p es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 10, y X representa O, S, o $-\text{NR-}$, en la que R representa H o metilo;

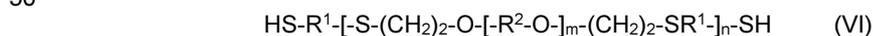
R^2 en la fórmula (V) representa metileno, un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un alquilcicloalquileo C_{6-14} , un grupo heterocíclico, o $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q\text{-}(-\text{CH}_2\text{-})_r$; en la que p es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 10, y X representa O, S, o $-\text{NR-}$, en la que R significa H o metilo;

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

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

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

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



en la que R^1 , R^2 , m, y n son como se ha descrito anteriormente con referencia a la fórmula (V). En ciertas realizaciones, R^1 en la fórmula (VI) es $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}]_q\text{-}(-\text{CH}_2\text{-})_r$, en la que p es 2, X es O, q es 2, r es 2, R^2 es etileno, m es 2, y n es 9.

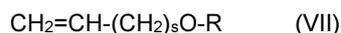
En ciertas realizaciones, los polímeros de politiol usados para preparar los polímeros de la presente invención están esencialmente libres, o libres de enlaces sulfona, éster o disulfuro. Como se usa en este documento, "esencialmente libres de enlaces sulfona, éster o disulfuro" significa que menos del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

Como se ha mencionado anteriormente, los polímeros de la presente invención comprenden el producto de reacción de un segundo reactivo que comprende un compuesto que comprende dos grupos (met)acrilato reactivos con los grupos tiol del primer reactivo.

Los acrilatos multifuncionales adecuados para su uso en la preparación de los polímeros de la presente invención son (met)acrilatos difuncionales, incluyendo sus mezclas. Los ejemplos representativos de (met)acrilatos multifuncionales adecuados incluyen, sin limitación, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, 1,3-di(met)acrilato de 2,3-dimetilpropano, 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 neopentilglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol alcoxilado, di(met)acrilato de hexilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de polibutadieno, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de tiodietilenglicol, di(met)acrilato de trimetilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de hexanodiol alcoxilado, di(met)acrilato de neopentilglicol alcoxilado, di(met)acrilato de pentanodiol, y di(met)acrilato de tetraetilenglicol, incluyendo sus mezclas.

Los polímeros de la presente invención se pueden preparar por diversos métodos. En ciertas realizaciones, (> n, tal como n + 1) moles de un politiol, tales como los tioles monoméricos o poliméricos descritos anteriormente, o una mezcla de al menos dos politioles diferentes, se hacen reaccionar con (n) moles de un reactivo que comprende un compuesto que comprende dos grupos (met)acrilato, o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que comprende dos grupos (met)acrilato, en presencia de un catalizador apropiado. Este método proporciona un polímero polifuncional terminado en tiol no protegido terminalmente.

Como se ha indicado anteriormente, ciertas realizaciones de la presente invención comprenden polímeros "protegidos terminalmente". Por lo tanto, en ciertas realizaciones de la presente invención, se preparan análogos de los polímeros anteriores haciendo reaccionar (i) (> n, tales como n + 1) moles de un politiol, tales como los tioles monoméricos o poliméricos descritos anteriormente, o una mezcla de al menos dos politioles diferentes, con (ii) (n) moles de un reactivo que comprende un compuesto que comprende dos grupos (met)acrilato, o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que comprende dos grupos (met)acrilato, y (iii) de 0,05 a 2 moles de un compuesto que tiene 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 representa n-alquilo C₁₋₆ que está no sustituido o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R representa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆.

Los compuestos de la fórmula (VII) son éteres alquil ω-alqueno (ésteres que tienen un grupo terminal etilénicamente insaturado), que reaccionan con grupos tiol terminales para encapsular el polímero. El uso de 2 moles de compuestos de fórmula (VII) proporciona polímeros totalmente protegidos terminalmente, mientras que el uso de menores cantidades produce polímeros parcialmente protegidos terminalmente.

En la fórmula (VII), s es un número entero que tiene un valor que oscila entre 0 y 10, tal como entre 0 y 6 o, en algunos casos, entre 0 y 4. Los ejemplos específicos de compuestos adecuados que tienen la fórmula (VII) son éter de monovinilo (s es 0), incluyendo éteres de amino e hidroxialquil vinilo, tales como 3-aminopropil vinil éter y 4-hidroxibutil vinil éter (monovinil-éter de butanodiol), así como alquil vinil éteres sin sustituir, tales como etil vinil éter. Otros ejemplos de compuestos de fórmula (VII) incluyen éteres de alilo (s es 1), tal como 4-aminobutil alil éter, 3-hidroxipropil alil éter, etc.

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

En ciertas realizaciones de la presente invención, se preparan análogos a los polímeros terminados en vinilo anteriores por reacción de (i) (n) moles de un politiol, tales 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 reactivo que comprende un compuesto que comprende dos grupos (met)acrilato, o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que comprende dos grupos (met)acrilato, y (iii) de 0,05 a 2 moles de un compuesto que tiene 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 representa n-alquilo C₁₋₆ que está no sustituido o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R representa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆.

Los compuestos de fórmula (VIII) son monotioles, que pueden estar no sustituidos o sustituidos con, por ejemplo, grupos hidroxilo o amino. Los compuestos ejemplares de fórmula (VIII) incluyen mercaptoalcoholes, tales como 3-

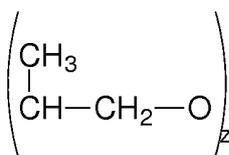
mercaptopropanol, y mercaptoaminas, tales como 4-mercaptobutilamina.

Como resultará evidente a partir de la descripción anterior, los polímeros de la presente invención comprenden una estructura que comprende la fórmula (I), descrita anteriormente.

5 R² en la fórmula (I) representa un resto derivado de un compuesto que comprende dos grupos (met)acrilato, es decir, un di(met)acrilato. Ciertas realizaciones de la presente invención, por lo tanto, se refieren a polímeros en los que R² en la fórmula (I) representa una estructura de la fórmula (IX):

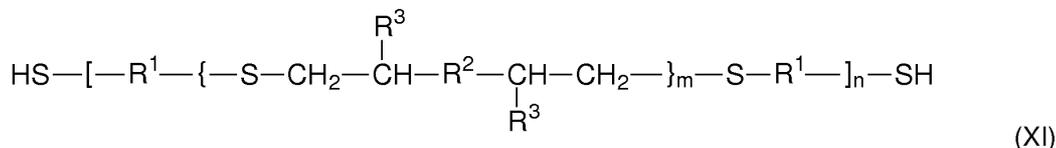


10 en la que Y representa (CH₂-CH₂-O)_u, (CH₂-CH₂-CH₂-O)_y,



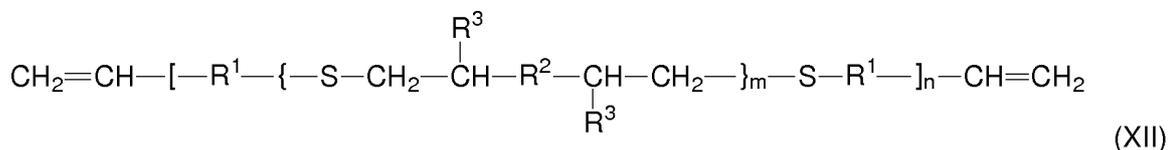
15 o (CH₂)_wO, en la que u es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 4, y es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 3, z es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 4, y w es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 12.

20 Un politioéter difuncional terminado en tiol (no protegido terminalmente) tiene la estructura de fórmula (XI):



25 en la que R¹, R², R³, m y n en la fórmula (XI) son como se ha descrito anteriormente con respecto a la fórmula (I). En ciertas realizaciones, dichos polímeros se encapsulan sustituyendo los grupos -SH terminales con -S-(-CH₂)_{2+x}-O-R, en la que R representa n-alquilo C₁₋₆ que está no sustituido o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R representa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆, y x es un número entero que tiene un valor que oscila entre 0 y 10. Dichos grupos encapsulantes se pueden producir por reacción del grupo tiol terminal con un ω-alqueniil éter, tal como monovinil éter, incluyendo en la mezcla de reacción un agente encapsulante o una de sus mezclas, como se ha descrito en detalle anteriormente.

30 Un politioéter difuncional terminado en vinilo tiene la estructura de fórmula (XII):



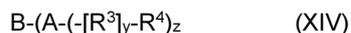
35 en la que R¹, R², R³, m y n en la fórmula (XII) son tal como se ha descrito anteriormente con respecto a la fórmula (I). En ciertas realizaciones, los grupos -CH=CH₂ terminales se sustituyen con -C-CH₂-R, en la que R representa n-alquilo C₁₋₆ que está no sustituido o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R representa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆. Dichos grupos encapsulantes se pueden producir por la reacción del grupo olefina terminal con un monotioliol, tal como un mercaptoalcohol o mercaptoamina, incluyendo en la mezcla de reacción un agente encapsulante o una mezcla de dos o más de los mismos, como se ha descrito en detalle anteriormente.

45 Los polímeros que comprenden un politioéter lineal que tiene una funcionalidad de 2 (teniendo en cuenta grupos encapsulantes alquilo y otros grupos encapsulantes no reactivos dentro de este total) se han explicado anteriormente. Los politioéteres que tienen una funcionalidad más alta se pueden preparar a partir de dichos polímeros usando un agente de polifuncionalización. El agente de polifuncionalización puede incluir, por ejemplo, de 3 a 6 de dichos restos, y puede representar un agente de polifuncionalización "z-valente", en el que z es el número de dichos restos incluidos en el agente, y de ahí el número de ramificaciones separadas que comprende el polímero. Dichos agentes de polifuncionalización se pueden representar por la fórmula (XIII)



en la que R en la fórmula (XIII) representa un resto que es reactivo con -SH o -CH=CH₂ terminales y puede ser igual o diferente, y B es el resto z-valente del agente de polifuncionalización, es decir, la parte del agente distinta de los restos reactivos.

Como resultado, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a polímeros que comprenden una estructura que comprende la fórmula (XIV):



en la que B en la fórmula (XIV) representa un resto z-valente de un agente de polifuncionalización, A representa una estructura que tiene la fórmula (I) descrita anteriormente, y es 0 o 1, z es un número entero que tiene un valor que oscila entre 3 y 6, R³ representa un enlace sencillo cuando y es 0 y -S-(CH₂)₂-[-O-R²]_m-O- (en la que R² y m son como se ha descrito anteriormente en la fórmula (I)) cuando y es 1, y R⁴ representa -SH o -S-(CH₂)_{2+x}-O-R⁵ cuando y es 0 y -CH=CH₂ o -(CH₂)₂-SR⁵ cuando y es 1 (en la que x es un número entero que tiene un valor que oscila entre 0 y 10, y R⁵ representa un grupo n-alquilo C₁₋₆ que está no sustituido o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R es H o un grupo n-alquilo C₁₋₆).

Al igual que con los polímeros difuncionales descritos anteriormente, los polímeros anteriores que tienen una funcionalidad superior a 2 pueden incluir grupos tiol o grupos -CH=CH₂ terminales, o grupos -S-(CH₂)_{2+x}-O-R o -C-CH₂-R terminales, en la que x es un número entero que tiene un valor que oscila entre 0 y 10 y R representa n-alquilo C₁₋₆ que está no sustituido o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en la que R representa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆. Los polímeros parcialmente protegidos terminalmente, es decir, polímeros en los que algunas pero no todas las ramificaciones están protegidas terminalmente, también se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

Los 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. Los 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 realizaciones, 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 seleccionados entre tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de glicerolpropoxi, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado, y penta(met)acrilato de dipentaeritritol, incluyendo sus mezclas.

Otros agentes de polifuncionalización útiles incluyen éter de triviniltrimetilolpropano, y los politioles descritos en la patente de Estados Unidos n.º 4.366.307 en la col. 4, líneas 6 a 23, y 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, cada una de cuyas divulgaciones se incorpora en este documento por referencia. También se pueden usar mezclas de agentes de polifuncionalización.

Como resultado, ciertos polímeros de la presente invención pueden tener una amplia gama de funcionalidades promedio. Por ejemplo, los agentes de trifuncionalización pueden permitirse funcionalidades promedio de aproximadamente 2,05 a 3,0, tal como de 2,1 a 2,6. Se pueden conseguir gamas de funcionalidades promedio más amplias usando agentes de polifuncionalización tetrafuncionales o de funcionalidad superior. La funcionalidad también se puede ver afectada por factores como la estequiometría, como comprenderán los expertos en la materia.

Los polímeros de la presente invención que tienen una funcionalidad superior a 2 se pueden preparar de manera similar a los polímeros difuncionales descritos anteriormente. En ciertas realizaciones, dichos polímeros se preparan combinando (i) uno o más politioles, tales como los tioles monoméricos o poliméricos descritos anteriormente, con (ii) uno o más compuestos que comprenden dos grupos (met)acrilato, y (iii) un agente de polifuncionalización, y la reacción de la mezcla. Así, de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, (> n, tales como n + 1) moles de uno o más politioles, (n) moles de uno o más compuestos que comprenden dos grupos (met)acrilato, y uno o más agentes de polifuncionalización z-valentes, se combinan para formar una mezcla de reacción. A continuación, la mezcla se hace reaccionar, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, para producir polímeros terminados en tiol. Los análogos protegidos terminalmente de dichos polímeros se pueden preparar mediante la inclusión en la mezcla de reacción de 0,05 a 2 moles de uno o más compuestos encapsulantes adecuados, tales como los descritos anteriormente con referencia a la fórmula (VII).

En ciertas realizaciones, (n) moles de uno o más politioles, (> n, tales como n + 1) moles de uno o más compuestos que comprenden dos grupos (met)acrilato, y uno o más agentes de polifuncionalización z-valentes, se combinan para formar una mezcla de reacción y a continuación se hacen reaccionar como se ha descrito anteriormente para proporcionar polímeros polifuncionales terminados en olefina. Los análogos protegidos terminalmente de dichos polímeros se pueden preparar mediante la inclusión en la mezcla de reacción de uno o más compuestos encapsulantes adecuados, tales como los descritos anteriormente con referencia a la fórmula (VIII).

Los polímeros de la presente invención se pueden preparar combinando uno o más polioles y uno o más compuestos que comprenden dos grupos (met)acrilato, opcionalmente junto con uno o más compuestos encapsulantes y/o uno o más agentes de polifuncionalización, seguido de la adición de un catalizador apropiado, y llevar a cabo la reacción a una temperatura de 25 °C a 120 °C durante un tiempo de 2 a 24 horas. En algunos casos, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de 70 °C a 90 °C durante un tiempo de 2 a 6 horas.

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

En ciertas realizaciones, también se puede usar un inhibidor de radicales libres para prevenir la polimerización prematura por radicales libres de uno o más de los reactivos. Se puede usar cualquier inhibidor de radicales libres, incluyendo inhibidores fenólicos, tales como 4-metoxifenol, 4-etoxifenol, 2,6-di-terc-butil-para-cresol, y similares o inhibidores quinónicos tales como quinona, 2-metilquinona, metilhidroquinona, y similares. En ciertas realizaciones, el inhibidor, si está presente, comprende del 0,01 por ciento al 5 por ciento en peso de los reactivos.

En ciertas realizaciones, antes del curado, los polímeros de la presente invención pueden estar sin gelificar o esencialmente libres de reticulación. Por "sin gelificar" se entiende que el polímero está esencialmente libre de reticulación y tiene una viscosidad intrínseca cuando se disuelve en un disolvente adecuado, tal como se determina, por ejemplo, de acuerdo con la norma ASTM-D1795 o ASTM-D4243. La viscosidad intrínseca del polímero es una indicación de su peso molecular finito. Un producto de reacción gelificado, por otra parte, puesto que tiene un peso molecular alto esencialmente infinito, tendrá una viscosidad intrínseca demasiado alta de medir.

En ciertas realizaciones, los polímeros de la presente invención tienen una temperatura de transición vítrea (Tg) que es no superior a -50 °C, tal como no superior a -55 °C y, en algún caso, no superior a -60 °C. En ciertas realizaciones, la Tg de los polímeros de la presente invención oscila entre -85 °C y -50 °C, tal como entre -70 °C y -50 °C. Los valores de Tg presentados en este documento se determinan por calorimetría de barrido diferencial (DSC).

En ciertas realizaciones, los polímeros de la presente invención tienen un peso molecular promedio en número que oscila entre 500 y 20.000 gramos por mol, tal como entre 1000 y 10.000 gramos por mol, o, en algunos casos, entre 2000 y 5000 gramos por mol, el peso molecular que se determina por cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno.

En ciertas realizaciones, los polímeros de la presente invención tienen una viscosidad inferior a 500 poises (5 Pa·s), tal como inferior a 300 poises (3 Pa·s), a una temperatura de 25 °C y una presión de 760 mm de Hg (101.300 Pa) aproximadamente como se determina de acuerdo con la norma ASTM D-2849 § 79-90 usando un viscosímetro Brookfield.

Los polímeros de la presente invención pueden ser útiles en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo como componente en composiciones de revestimiento, adhesivas, y/o sellantes, tales como composiciones curables en aplicaciones en las que son importantes la flexibilidad a baja temperatura y la resistencia a combustibles. Dichas composiciones curables pueden ser útiles en aplicaciones aeroespaciales, tales como selladores y recubrimientos aeroespaciales para depósitos 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 realizaciones, los polímeros de la presente invención están presentes en dichas composiciones curables en una cantidad del 30 por ciento en peso al 90 por ciento en peso, tal como del 40 al 80 por ciento en peso, o, en algunos casos, del 45 al 75 por ciento en peso, con el porcentaje en peso que se basa en el peso de todos los componentes no volátiles de la composición curable.

En ciertas realizaciones, las composiciones curables de la presente invención también comprenden un agente de curado que comprende al menos dos grupos reactivos que reaccionan con los grupos reactivos del polímero. Por ejemplo, cuando el polímero de la presente invención que se incluye en la composición curable comprende grupos tiol reactivos, como se ha descrito anteriormente, los agentes de curado adecuados pueden incluir uno o más de poliolefinas, poli(acrilatos), óxidos metálicos, poliepóxidos, o una de sus mezclas. Los agentes de curado útiles en las composiciones curables de la presente invención, en particular en aquellas realizaciones 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 novolaca, poliepóxidos alifáticos, y cualquiera de las resinas insaturadas y fenólicas epoxidadas. Otros agentes de curado útiles incluyen compuestos insaturados, tales como ésteres (met)acrílicos de polioles disponibles en el mercado, compuestos de resina insaturados sintéticos o de origen natural, TAC, y polímeros terminados en olefinas de la presente invención. También se pueden obtener curados útiles mediante acoplamiento oxidativo de los grupos tiol usando peróxidos orgánicos o inorgánicos (por ejemplo, MnO₂) conocidos por los expertos en la materia. La selección del agente de curado en particular puede afectar a la Tg de la composición curada. Por ejemplo, los agentes de curado que tienen

una Tg significativamente inferior a la Tg del polímero pueden disminuir la Tg de la composición curada.

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

En ciertas realizaciones, las composiciones curables de la presente invención también comprenden al menos una carga. Las cargas se pueden añadir, si se desea, a las composiciones curables de la presente invención, por ejemplo, para conferir resistencia al impacto, controlar la viscosidad de la composición, modificar las propiedades eléctricas de la composición, o controlar la gravedad específica de la composición. Las cargas adecuadas para su uso en las composiciones curables de la presente invención incluyen, por ejemplo, negro de humo, carbonato de calcio, sílice y polvos de polímero. Ejemplos de cargas incluyen sílice precipitada hidrófoba Sipernat® D-13 (Degussa), carbonato de calcio precipitado Winnofil® SPM (Solvay Chemicals), TS-270 (Cabot Corp.), dióxido de titanio (DuPont), hidróxido de aluminio, y polvo de poliamida ultrafino Orgasol® 1002 D Nat 1 (Atofina Chemicals). En ciertas realizaciones, la composición curable comprende del 5 al 70 por ciento en peso de carga basado en el peso total de la composición curable.

En ciertas realizaciones, las composiciones curables de la presente invención también pueden comprender uno o más promotores de la adhesión. Los promotores de la adhesión adecuados incluyen compuestos 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 en el mercado en OSi Specialties. En ciertas realizaciones, se emplea un promotor de la adhesión en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 15 por ciento en peso basado en el peso total de la composición curable.

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

En ciertas realizaciones, la composición curable también comprende uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol de isopropilo, entre otros. En ciertas realizaciones, dichos disolventes pueden estar presentes en una cantidad de hasta el 15 por ciento en peso, tal como inferior al 15 por ciento en peso, o inferior al 10 por ciento en peso, con el porcentaje en peso que se basa en el peso total de la composición curable.

Además de los ingredientes anteriores, las composiciones curables de la presente invención opcionalmente pueden incluir uno o más de los siguientes: pigmentos; tixotrópicos; aceleradores; retardantes; y agentes de enmascaramiento. Los pigmentos útiles incluyen negro de humo, carbonato de calcio, y un óxido metálico, entre otros. En ciertas realizaciones, dichos pigmentos comprenden del 0,1 al 10 por ciento en peso basado en el peso total de la composición curable. Los tixotrópicos útiles incluyen, por ejemplo, sílice de pirólisis y negro de humo, y, en ciertas realizaciones, comprenden del 0,1 al 5 por ciento en peso basado en el peso total de la composición curable.

Las composiciones curables de la presente invención se pueden aplicar a cualquier sustrato adecuado. Los sustratos habituales a los que se le aplican las composiciones curables de la presente invención pueden incluir titanio, acero inoxidable, aluminio anodizado, imprimado, de revestimiento orgánico y sus formas revestidas con cromato, epoxi, uretano, grafito, compuesto de fibra de vidrio, KEVLAR®, acrílicos y policarbonatos, entre otros.

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

Según los métodos de la presente invención, la composición curable se cura. Tal como se usa en este documento, el término "curar" significa que cualquiera de los componentes reticulables de la composición curable resulta al menos parcialmente reticulado. En ciertas realizaciones, la densidad de reticulación de los componentes reticulables, es decir, el grado de reticulación, oscila entre el 5 % y el 100 % de la reticulación completa, tal como del 35 % al 85 % de la reticulación completa. Para las composiciones de sellado, por ejemplo, la extensión del curado se puede estimar determinando la velocidad de extrusión de la composición en función del tiempo. La velocidad de extrusión es la velocidad a la que una formulación sellante mixta, es decir, una formulación sellante junto con un sistema acelerador, se extruye en un dispositivo aplicador. A medida que la formulación sellante se mezcla con el sistema acelerador, se inicia el curado, y la velocidad de extrusión varía con el tiempo. Así, la velocidad de extrusión es inversamente proporcional a la extensión del curado. Cuando la extensión del curado es baja, la viscosidad de la formulación sellante sin gelificar mixta es baja y por lo tanto la velocidad de extrusión es alta. Cuando la reacción se acerca a su terminación, la viscosidad se hace muy alta, y por lo tanto la velocidad de extrusión se vuelve baja. La velocidad de extrusión se puede medir de acuerdo con el Método AMS 3276 (sección 4.5.10).

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

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

Por lo tanto, en ciertas realizaciones, las composiciones curables de la presente invención se pueden curar por exposición a radiación ionizante y/o luz ultravioleta. La radiación ionizante es una radiación que tiene una energía al menos suficiente para producir iones, directa o indirectamente, en un medio compuesto de materiales comunes tales como aire o agua, e incluye, por ejemplo, electrones acelerados como los producidos por dispositivos de haces de electrones conocidos en general. Cuando se usan dispositivos de haces de electrones para curar una composición de la invención, la energía de los electrones acelerados habitualmente oscila entre 100.000 electrón voltios aproximadamente y 300.000 electrón voltios aproximadamente. La cantidad de radiación ionizante en rads para el curado de una composición de la invención variará dependiendo de factores tales como la formulación particular de la composición curable, el espesor de la capa aplicada de composición curable sobre el sustrato, la temperatura de la composición, y similares. Sin embargo, en ciertas realizaciones, las composiciones curables de la invención se pueden curar a bajas dosis de radiación de haces de electrones.

Para curar ciertas composiciones curables de la invención se puede emplear radiación ultravioleta procedente de cualquier fuente adecuada que emita luz ultravioleta que tenga una longitud de onda que oscila entre, por ejemplo, 180 y 400 nanómetros. Las fuentes adecuadas de luz ultravioleta son conocidas en general e incluyen, por ejemplo, arcos de mercurio, arcos de carbono, lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de mercurio de presión media, lámparas de mercurio de alta presión, arcos de plasma de flujo en remolino y diodos emisores de luz ultravioleta. Ciertas realizaciones de las composiciones curables de la invención pueden presentar un grado de curado en aire excelente a una exposición de energía relativamente baja en la luz ultravioleta.

En ciertas realizaciones, en particular cuando el polímero(s) presente(s) en la composición curable se ha de curar con radiación UV, las composiciones curables de la presente invención también comprenden un fotoiniciador. Como apreciarán los expertos en la materia, 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 en su modo de acción, y en las composiciones de la presente invención se pueden usar cualquiera de ellos o ambos. Los fotoiniciadores de tipo escisión incluyen acetofenonas, α -aminoalquilfenonas, éteres de benzoína, oximas de benzoílo, óxidos de acilfosfina y óxidos de bisacilfosfina y sus mezclas. Los fotoiniciadores de tipo abstracción incluyen benzofenona, cetona de Michler, tioxantona, antraquinona, alcanforquinona, fluorona, cetocumarina y sus mezclas.

Los ejemplos no limitantes específicos de fotoiniciadores que se pueden usar en las composiciones curables de la presente invención incluyen bencilo, benzoína, éter metílico de benzoína, benzofenol isobutil éter de benzoína, acetofenona, benzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)benzofenona, dietoxiacetofenona, fluoronas, por ejemplo, la serie H-Nu de iniciadores disponibles en Spectra Group Ltd., 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiclohexil 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-dimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de 2,6-diclorobenzoil-difenilfosfina, y óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, por ejemplo, óxido de bis(2,6-dimetiloxibenzoil)-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 sus mezclas.

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

Una vez curadas, ciertas realizaciones de las composiciones curables de la presente invención pueden presentar una buena flexibilidad a baja temperatura tal como se determina por métodos conocidos, por ejemplo, los métodos descritos en AMS (Aerospace Material Specification) 3267 §4.5.4.7, MIL-S (Military Specification) 8802E §3.3.12 y MIL-S-29574, y por métodos similares a los descritos en la norma ASTM (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales) D522-88, que se incorporan en este documento por referencia.

En ciertas realizaciones, las composiciones curables de la presente invención presentan características de resistencia a combustibles muy deseables cuando se curan, debido, al menos en parte, al uso de los polímeros analizados en este documento. La resistencia a combustibles de una composición de curado se puede determinar

- por el porcentaje de dilatación volumétrica después de la exposición prolongada de la composición curada a un combustible de hidrocarburos, que se puede determinar cuantitativamente usando métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 o AMS3269, que se incorporan en este documento por referencia. Para las pruebas de resistencia a combustibles, la composición curada se puede preparar a partir de 100 partes en peso de polímero terminado en tiol, 50 partes en peso de carbonato de calcio precipitado y un agente de curado epoxi en una proporción equivalente 1:1 de grupos mercapto a grupos epoxi. El agente de curado epoxi se prepara a partir de una relación ponderal 60:40 de diglicidil éter de bisfenol A EPON 828 (disponible en Shell Chemical) a resina novolaca de bisfenol A DEN 431 (disponible en Dow Chemical).
- 10 En ciertas realizaciones de la presente invención, la composición curada presenta un porcentaje de dilatación volumétrica no superior al 40 %, tal como no superior al 25 % o, en algunos casos, no superior al 20 %, después de su inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y a presión ambiente en un fluido de referencia a chorro (JRF) de tipo 1. El fluido de referencia a chorro JRF de tipo 1, tal como se emplea en este documento para la determinación de la resistencia a combustibles, tiene la siguiente composición (véase AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989),
- 15 §3.1.1 y siguientes, disponible en la SAE (Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa.) (que se incorpora en este documento como referencia):

Tolueno	28 ± 1 % en volumen
Ciclohexano (técnico)	34 ± 1 % en volumen
Isooctano	38 ± 1 % en volumen
Disulfuro de dibutilo terciario (edulcorante médico)	1 ± 0,005 % en volumen
Mercaptano de butilo terciario	0,015 % ± 0,0015 en peso de los otros cuatro componentes

- Los siguientes ejemplos ilustran la invención, que, sin embargo, no se deben considerar como limitantes a los detalles de la invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes en los siguientes ejemplos, así como en toda la memoria, son en peso.

Ejemplos

25 Ejemplo 1

- Un matraz de fondo redondo de 3 litros y cuatro bocas equipado con un termómetro, un agitador mecánico, una entrada de nitrógeno gaseoso y un embudo de adición se cargó con 981,24 gramos (5,38 moles) de dimercaptodioxaoctano (DMDO) y 47,18 gramos (0,19 moles) de cianurato de trialilo (TAC). El matraz se purgó con nitrógeno y el contenido se calentó con agitación a 70 °C durante 5 horas. La mezcla de reacción se enfrió a 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 enfriamiento 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 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 (933-1067 Pa) durante 2 horas proporciona un polímero líquido de color blanquecino. El rendimiento del polímero fue de 2000 gramos (100 %). El polímero tenía una viscosidad de 156 poises (1,56 Pa·s) a una temperatura de 25 °C y una presión de 760 mm de Hg (101.300 Pa) aproximadamente como se determina de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 usando un viscosímetro Brookfield, una Tg de -48 °C determinada por calorimetría de barrido diferencial, y un peso molecular promedio en número de 3376, determinado por cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno.

Ejemplo 2

- Un matraz de fondo redondo de 1 litro y cuatro bocas equipado con un termómetro, un agitador mecánico, una entrada de nitrógeno gaseoso y un embudo de adición se cargó con 369,16 gramos (2,02 moles) de DMDO y 17,71 gramos (0,07 moles) de TAC. El matraz se purgó con nitrógeno y el contenido se calentó con agitación a 70 °C durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló con 0,8 gramos de 4-metoxifenol, 0,4 gramos de DBU y 40 mililitros de etanol. Con agitación y enfriamiento con un baño de agua, se introdujeron 413,13 gramos (1,71 moles) de dimetacrilato de dietilenglicol (DEG-DMA) en el matraz durante 7 horas. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y se calentó a 70 °C durante 6 horas. La evacuación de la mezcla de reacción a 70 °C/7-8 mm de Hg (933-1067 Pa) durante 2 horas proporciona un polímero líquido de color blanquecino. El rendimiento del polímero fue de 800 gramos (100 %). El polímero tenía una viscosidad de 252 poises (2,52 Pa·s) a una temperatura de 25 °C y una presión de 760 mm de Hg (101.300 Pa) aproximadamente como se determina de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 usando un viscosímetro Brookfield, una Tg de -51 °C determinada por calorimetría de barrido diferencial, y un peso molecular promedio en número de 4039, determinado por cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno.

Ejemplo 3

- 60 Se preparó una composición sellante combinando 85 partes en peso del polímero del Ejemplo 1, 15 partes en peso de polímero PERMAPOL P5 (disponible en el mercado en PRC-DeSoto International, Glendale, California), 1,5

- partes en peso de resina Methylon 75108 (disponible en el mercado 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 de hidróxido de aluminio, 50 partes en peso de carbonato de calcio, 0,5 partes en peso de Tyzor® TPT (disponible en el mercado en E.I. DuPont de Nemours y Co., Wilmington, dE), 2,0 partes en peso de aminosilano A-1100 (disponible en el mercado en OSi Specialties, Inc., Greenwich, CT), 1,0 partes en peso de amino silano A-1120 (disponible en el mercado en OSi Specialties, Inc., Greenwich, CT), 0,8 partes en peso de Dabco 33LV (trietilendiamina en dipropilenglicol, disponible en el mercado en Air Products & Chemicals), y 0,5 partes en peso de aceite de tung.
- 10 En la Tabla 1 se presenta un resumen de las propiedades de la composición del Ejemplo 3.

TABLA 1

Propiedad	Ejemplo 3
Viscosidad ¹	1350 Pa·s (13.500 poises)
Flujo ²	
30 minutos	0,51 cm (0,2 pulgadas)
50 minutos	0,51 cm (0,2 pulgadas)
90 minutos	0,51 cm (0,2 pulgadas)
Tiempo de aplicación después de 2 horas ³	72 gramos/minuto
Tiempo libre de adherencia ⁴	<24 horas
Dureza de curado ⁵	
1 día	20 rex
2 días	42 rex
3 días	50 rex
Adhesión ⁶	
Alodine 1200 (seco, 7 días)	7706 N/m (44 lbf/in) (99 % CF)
Alodine 1200 (NaCl, 60 °C (140 °F), 7 días)	6305 N/m (36 lbf/in) (100 % CF)
Alodine 1200 (JRF-1, 60 °C (140 °F), 7 días)	5079 N/m (29 lbf/in) (100 % CF)
SA anodizado (en seco, 7 días)	7530 N/m (43 lbf/in) (100 % CF)
SA anodizado 1200 (NaCl, 60 °C (140 °F), 7 días)	6129 N/m (35 lbf/in) (100 % CF)
SA anodizado (JRF-1, 60 °C (140 °F), 7 días)	5079 N/m (29 lbf/in) (100 % CF)
Mil C (seco, 7 días)	7355 N/m (42 lbf/in) (100 % CF)
Mil C (NaCl, 60 °C (140 °F), 7 días)	5954 N/m (34 lbf/in) (100 % CF)
Mil C (JRF-1, 60 °C (140 °F), 7 días)	5429 N/m (31 lbf/in) (100 % CF)
Tracción (en seco) ⁷	2413 kPa (350 psi)
Tracción (JRF-1, 60 °C (140 °F), 17 días)	2206 kPa (320 psi)
Tracción (NaCl, 60 °C (140 °F), 17 días)	1931 kPa (280 psi)
Alargamiento (en seco)	275 %
Alargamiento (JRF-1, 60 °C (140 °F), 17 días)	200 %
Alargamiento (NaCl, 60 °C (140 °F), 17 días)	300 %

¹ La viscosidad se midió de acuerdo con el procedimiento descrito en AMS (Aerospace Material Specification) 3265B, §3.6.3, procedimiento de ensayo AS5127/1 (para compuestos de sellado de clase B), § 5.3.

² El flujo se midió de acuerdo con el procedimiento descrito en 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 AMS 3265B, § 3.6.6, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 5.6.2.

⁴ El tiempo libre de adherencia se midió de acuerdo con el procedimiento descrito en AMS 3265B, § 3.6.8, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 5.8.

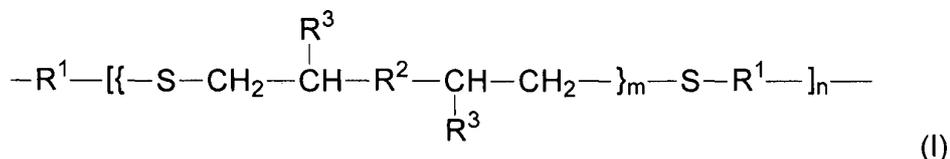
⁵ La dureza de curado se midió de acuerdo con el procedimiento descrito en AMS 3265B, § 3.6.9, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 5.9.

⁶ La adhesión se midió en diversas condiciones, de acuerdo con el procedimiento descrito en AMS 3265B, § 3.6.23, procedimiento de ensayo AMS 3265, § 4.6.4.

⁷ La resistencia a la tracción y el alargamiento se midieron en diversas condiciones, de acuerdo con el procedimiento descrito en AMS 3265B, § 3.6.20, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 7.7.

REIVINDICACIONES

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



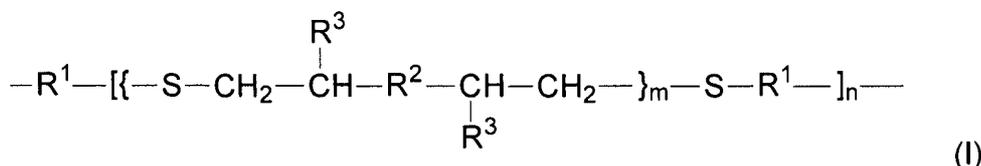
en la que

R¹ se selecciona independientemente entre un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, $[-(CH_2)_p-X-]_q-(-CH_2-)_r$ o $[-(CH_2)_p-X-]_q-(-CH_2-)_r-$, en donde al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, en donde p es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 10 y X se selecciona entre O, S, y -NR-, en donde R es hidrógeno o metilo,

R² representa una estructura derivada de un (met)acrilato difuncional, R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno y un grupo alquilo, n es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 60, y m es un número racional que tiene un valor que oscila entre 0 y 10; y

en donde el polímero es el producto de reacción de (a) un primer reactivo que comprende dos grupos tiol reactivos, (b) un segundo reactivo que comprende dos grupos (met)acrilato y (c) un agente de polifuncionalización que comprende más de dos restos que son reactivos con grupos terminales -SH y/o -CH=CH₂, y en donde el polímero está terminado en tiol y se obtiene combinando (> n) moles de uno o más politioles (a) con (n) moles de uno o más reactivos (b) que comprenden dos grupos (met)acrilato, y uno o más agentes de polifuncionalización z-valentes (c).

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



en la que

R¹ se selecciona independientemente entre un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, $[-(CH_2)_p-X-]_q-(-CH_2-)_r$ o $[-(CH_2)_p-X-]_q-(-CH_2-)_r-$, en donde al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, en donde p es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 10 y X se selecciona entre O, S, y -NR-, en donde R es hidrógeno o metilo,

R² representa una estructura derivada de un (met)acrilato difuncional, R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno y un grupo alquilo, n es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 60, y m es un número racional que tiene un valor que oscila entre 0 y 10; y

en donde el polímero es el producto de reacción de (a) un primer reactivo que comprende dos grupos tiol reactivos, (b) un segundo reactivo que comprende dos grupos (met)acrilato y (c) un agente de polifuncionalización que comprende más de dos restos que son reactivos con grupos terminales -SH y/o -CH=CH₂, y en donde el polímero está terminado en vinilo y se obtiene combinando (> n) moles de uno o más reactivos (b) que comprenden dos grupos (met)acrilato con (n) moles de uno o más politioles (a) y uno o más agentes de polifuncionalización z-valentes (c).

3. El polímero de la reivindicación 1 que se obtiene por reacción adicional de 0,05 a 2 moles de un compuesto que tiene la fórmula:



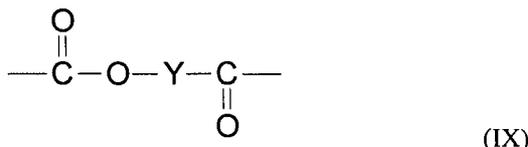
o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula (VII), en donde R representa n-alquilo C₁₋₆ que está no sustituido o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en donde R representa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆ y s es un número entero de 0 a 10.

4. El polímero de la reivindicación 2 que se obtiene por reacción adicional de 0,05 a 2 moles de un compuesto que tiene la fórmula:

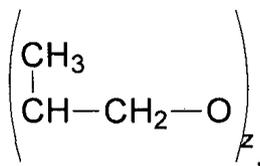


5 o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula (VIII), en la que R representa n-alquilo C₁₋₆ que está no sustituido o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en donde R representa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆.

10 5. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R² representa una estructura que comprende la fórmula



15 en la que Y representa (CH₂-CH₂-O)_u, (CH₂-CH₂-CH₂-O)_y,



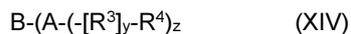
20 o (CH₂)_wO, en donde u es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 4, y es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 3, z es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 4 y w es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 12.

6. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el agente de polifuncionalización está representado por la fórmula



en la que R representa un resto que es reactivo con -SH o -CH=CH₂ terminales y puede ser igual o diferente, B es el resto z-valente del agente de polifuncionalización y z es un número entero entre 3 y 6.

7. El polímero de la reivindicación 6 que comprende una estructura que comprende la fórmula



en la que

B representa el resto z-valente del agente de polifuncionalización,
A representa una estructura según la fórmula (I) de la reivindicación 1,
y es 0 o 1,

z es un número entero que tiene un valor que oscila entre 3 y 6,

R³ representa un enlace sencillo cuando y es 0 y -S-(CH₂)₂-[O-R²]_m-O-, en donde m es un número racional que tiene un valor que oscila entre 0 y 10, cuando y es 1, y

R⁴ representa -SH o -S-(CH₂)_{2+s}-O-R⁵ cuando y es 0 y -CH=CH₂ o -(CH₂)₂-SR⁵ cuando y es 1, en donde s es un número entero que tiene un valor que oscila entre 0 y 10 y R⁵ representa un grupo n-alquilo C₁₋₆ que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en donde R es H o un grupo n-alquilo C₁₋₆.

8. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de polifuncionalización es un agente de trifuncionalización, preferentemente seleccionado entre cianurato de trialilo, 1,2,3-propanotriol y sus mezclas.

9. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactivo que comprende dos grupos tiol comprende un ditiol monomérico que tiene la fórmula:

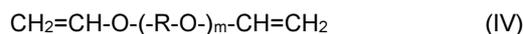


en la que

R representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q[-(\text{CH}_2)_r]$, o $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q[-(\text{CH}_2)_r]$ en el que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, en donde p es un número entero que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que oscila entre 1 y 5, r es un número entero que oscila entre 2 y 10 y X se selecciona entre O, S o -NR-, donde R es hidrógeno o metilo.

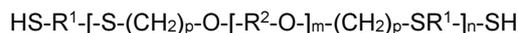
10. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el reactivo que comprende dos grupos tiol comprende un politiol polimérico que comprende un polímero terminado en tiol preparado por reacción de reactivos que comprenden (i) un monómero de polivinil éter y (ii) un monómero de politiol.

11. El polímero de la reivindicación 10 en el que el monómero de polivinil éter comprende un divinil éter que tiene la fórmula



donde R es un grupo n-alquileo C₂₋₆, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado tal como -CH(CH₃)- o -CH₂CH(CH₃)-, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀ o $[(\text{CH}_2)_p\text{-O}]_q[-(\text{CH}_2)_r]$, donde p es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 10 y m es un número entero entre 1 y 4.

12. El polímero de la reivindicación 10, en el que el politiol polimérico comprende una estructura que comprende la fórmula:



en la que

R¹ representa 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 $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q[-(\text{CH}_2)_r]$ o $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q[-(\text{CH}_2)_r]$ en el que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, en donde p es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 10, y X representa O, S, o -NR-, en donde R representa H o metilo; R² representa 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 $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q[-(\text{CH}_2)_r]$, en donde p es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 10 y X representa O, S, o -NR-, en donde R representa H o metilo;

m es un número racional que tiene un valor que oscila entre 1 y 50;

n es un número entero que tiene un valor que oscila entre 1 y 60; y

p es un número entero que tiene un valor que oscila entre 2 y 6.

13. El polímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende grupos tiol o grupos -CH=CH₂ terminales, o grupos -S-(-CH₂)_{2+x}-O-R o -C-CH₂-R terminales, en donde x es un número entero que tiene un valor que oscila entre 0 y 10 y R representa n-alquilo C₁₋₆ que está no sustituido o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en donde R representa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆, incluyendo polímeros parcialmente protegidos terminalmente en donde algunas, pero no todas las ramificaciones están protegidas terminalmente.

14. Un método para preparar el polímero terminado en tiol de la reivindicación 1 que comprende combinar (> n) moles de uno o más ditioles con (n) moles de uno o más reactivos que comprenden dos grupos (met)acrilato y uno o más agentes de polifuncionalización z-valentes.

15. El método de la reivindicación 14 que además comprende la reacción de 0,05 a 2 moles de un compuesto que tiene la fórmula:



o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula (VII), en la que R representa n-alquilo C₁₋₆ que está no sustituido o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en donde R representa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆ y s es un número entero de 0 a 10.

16. Un método para preparar el polímero terminado en vinilo de la reivindicación 2 que comprende combinar (> n) moles de uno o más reactivos que comprenden dos grupos (met)acrilato con (n) moles de uno o más ditioles y uno o más agentes de polifuncionalización z-valentes.

17. El método de la reivindicación 16 que además comprende la reacción de 0,05 a 2 moles de un compuesto que tiene la fórmula:

HS-R (VIII)

- 5 o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula (VIII), en la que R representa n-alquilo C₁₋₆ que está no sustituido o sustituido con al menos un grupo -OH o -NHR, en donde R representa H o un grupo n-alquilo C₁₋₆.
18. Una composición curable que comprende el polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 10 19. La composición curable de la reivindicación 18, que además comprende al menos un agente de curado que comprende al menos dos grupos reactivos que reaccionan con los grupos reactivos del polímero, preferentemente una resina epoxi funcional.
- 15 20. Un método para el revestimiento al menos parcialmente o para el sellado al menos parcialmente de un sustrato con la composición curable de la reivindicación 18 que comprende: (a) aplicar la composición curable a al menos una porción del sustrato y (b) curar la composición.
21. Una composición de curado formada a partir de la composición curable de la reivindicación 18.