

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 832**

51 Int. Cl.:

C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/81 (2006.01)
C08G 4/00 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2012 E 12769567 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2758453**

54 Título: **Poliaminas flexibles, aductos terminados en amina flexibles, composiciones de los mismos y métodos de uso**

30 Prioridad:

21.09.2011 US 201113238515

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

10.06.2016

73 Titular/es:

**PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
12780 San Fernando Road
Sylmar, California 91342, US**

72 Inventor/es:

**HOBBS, STEPHEN J.;
ITO, MARFI;
CAI, JUEXIAO;
RAO, CHANDRA B. y
LIN, RENHE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 573 832 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

Poliaminas flexibles, aductos terminados en amina flexibles, composiciones de los mismos y métodos de uso

5 La presente divulgación se refiere a poliaminas flexibles, aductos de poliformal terminados en amina flexibles, aductos de politioéter terminados en amina flexibles, composiciones que comprenden poliaminas y prepolímeros terminados en isocianato flexibles, composiciones que comprenden aductos terminados en amina y prepolímeros terminados en isocianato flexibles, y métodos de uso de las composiciones como selladores y, en particular, como selladores aeroespaciales.

10 Los prepolímeros de isocianato que contienen azufre son útiles en aplicaciones de sellado aeroespaciales y para aviación. Cuando se curan con aminas aromáticas, las composiciones curadas resultantes exhiben vida útil prolongada, resistencia a la tracción elevada, elongación elevada, y resistencia al combustible excelente.

15 Se conoce que los polímeros que contienen azufre terminados en tiol son muy adecuados para su uso en diversas aplicaciones tales como composiciones de sellador aeroespacial debido, en gran parte, a su resistencia al combustible. Otras propiedades deseables para las composiciones de sellador aeroespacial incluyen baja flexibilidad de temperatura, corto tiempo de curado (el tiempo requerido para alcanzar una resistencia predeterminada), y excelente resistencia a temperaturas elevadas, entre otras. Se describen composiciones de sellador que exhiben al menos una de estas características y que contienen polímeros que contienen azufre terminados en tiol, por ejemplo, en 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, 20 6.172.179, 6.232.401, 6.372.849, y 6.509.418.

Los politioéteres que son líquidos a temperatura y presión ambiente y que tienen excelentes flexibilidad a 25 temperaturas bajas y resistencia al combustible, tal como los que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179, también son útiles en aplicaciones de sellador aeroespacial. Sin embargo, los politioéteres lineales difuncionales a menudo se hinchan tras una exposición prolongada a combustible de hidrocarburo y otros lubricantes. Por otra parte, los selladores preparados usando politioéteres polifuncionales pueden exhibir resistencia al combustible, dureza, y flexibilidad buenas, pero a menudo con una elongación 30 comprometida. Se desvelan politioéteres polifuncionales, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos n.º 6.172.179, 7.879.955, y 7.622.548.

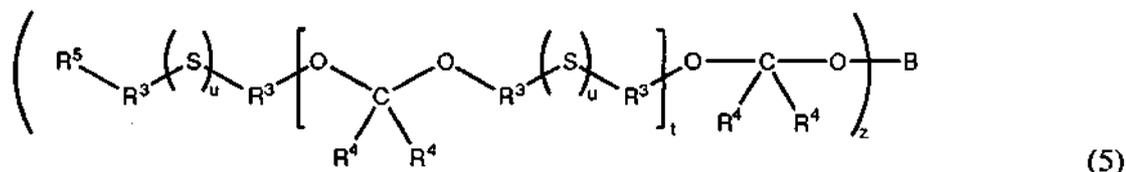
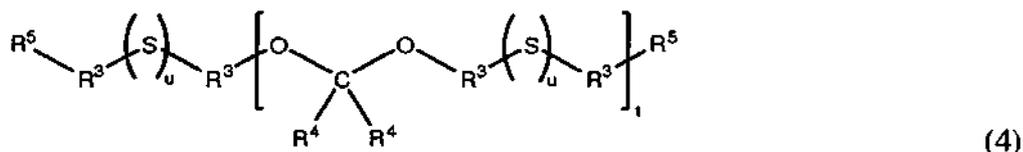
Recientemente, se han desarrollado polímeros que contienen azufre basados en poliformal que exhiben excelentes 35 propiedades para aplicaciones de sellador aeroespacial como se desvela en los documentos de Solicitud de Estados Unidos con números 13/050,988 y 13/051,002, y el documento de Solicitud Provisional de Estados Unidos n.º 61/453,978, presentado el 18 de marzo de 2011.

En ciertos casos, las composiciones de poliuretano, politiuretano y poliurea que comprenden polímeros que 40 contienen azufre, politioéteres, y/o polímeros de poliformal pueden ser relativamente duras exhibiendo, por ejemplo, una dureza Shore A de aproximadamente 75 cuando se curan completamente. Con el fin de mejorar la adhesión de las composiciones a sustratos aeroespaciales y de aviones, es deseable que la dureza de la composición curada sea menos de aproximadamente 75 Shore A y la composición curada exhiba mayor flexibilidad.

Se han usado diaminodipenil-ditioéteres flexibles como prolongadores de cadena en sistemas de poliuretano y 45 poliurea como se desvela, por ejemplo, en el documento de Patente Canadiense n.º 1082398, Kumar *et al.*, Tetrahedron 1998, 54(21), 5575-5586; y Szczygelska-Tao y Biernat, Polish J. Chem 2002, 76(7), 931-936.

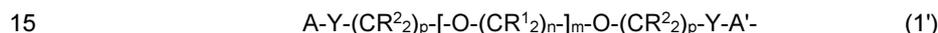
Las composiciones curadas de poliuretano y poliurea que comprenden poliaminas flexibles y/o aductos terminados 50 en amina flexibles de polímeros de poliformal y politioéteres exhiben propiedades mejoradas adecuadas para aplicaciones de sellador aeroespacial que incluyen flexibilidad mejorada.

En un primer aspecto de la presente divulgación, se proporcionan aductos de poliformal terminados en amina seleccionados entre un aducto de Fórmula (4), un aducto de Fórmula (5), y una combinación de los mismos:



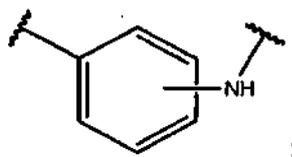
en las que:

- 5 cada t es independientemente un número entero seleccionado de 1 a 50;
 cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;
 cada R³ es independientemente alcanodiilo C₂₋₆;
 cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂
 10 sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido,
 arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido;
 B representa el núcleo de un poliol z-valente B(OH)_z, en el que z es un número entero de 3 a 6; y
 cada R⁵ es independientemente un grupo que comprende F, en el que F es un grupo terminado en amina de
 Fórmula (1):



en la que:

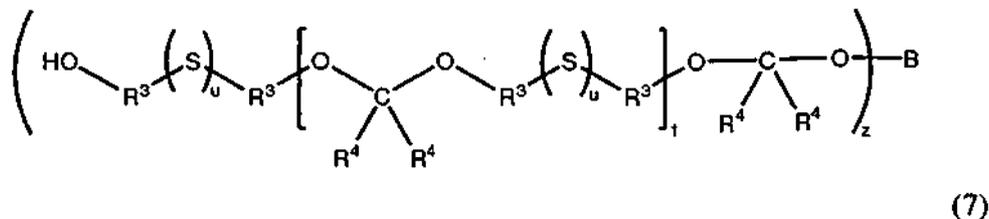
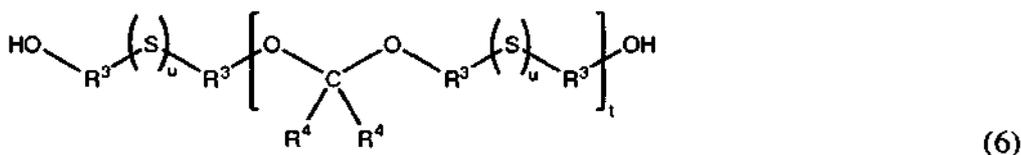
- 20 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 A es fenilo sustituido con amina;
 -A' es



- 25 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

En un segundo aspecto de la presente divulgación, se proporcionan aductos de poliformal terminados en amina que comprenden el producto de reacción de reactivos que comprenden:

- 30 (a) un polímero de poliformal con modificación terminal que comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:
 35 (i) un poliformal poliol seleccionado entre un poliol de Fórmula (6), un poliol de Fórmula (7), y una combinación de los mismos:



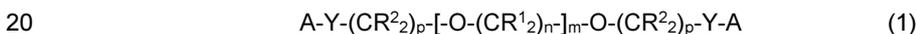
en las que:

- 5 cada t es independientemente un número entero seleccionado de 1 a 50;
 cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;
 cada R³ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆;
 cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂
 10 sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂
 sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y
 B representa el núcleo de un poliol z-valente B(OH)_z,

en el que z es un número entero de 3 a 6; y

- 15 (ii) un compuesto que comprende un grupo terminal seleccionado entre un grupo etilénicamente insaturado,
 un grupo isocianato, y un grupo epoxi; y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo terminales de los
 polioles de Fórmula (6) y Fórmula (7); y

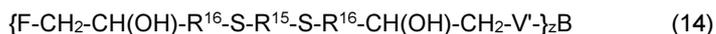
(b) una poliamina de Fórmula (1):



en la que:

- 25 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;
 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 30 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

En un tercer aspecto de la presente divulgación, se proporcionan aductos de politioéter terminados en amina
 seleccionados entre un aducto de Fórmula (13), un aducto de Fórmula (14), y una combinación de los mismos:



en las que:

- 40 cada R¹⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₁₀, oxialcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈,
 alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $-\text{[(CHR}^{17}\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CHR}^{17}\text{)}_r\text{-}$; en la que

- 45 cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR- en la que R

se selecciona entre hidrógeno y metilo;

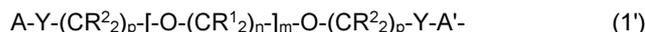
s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y
r es un número entero de 2 a 10;

5 cada R¹⁶ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₃₋₂₀ y oxialcanodiilo C₃₋₂₀;
B representa el núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(V)_z, en el que:

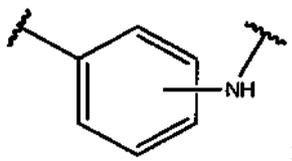
z es un número entero de 3 a 6; y
cada V comprende un grupo que es reactivo con un grupo epoxi;

10 cada V' comprende un resto resultante de la reacción de V con un grupo epoxi; y
cada F es independientemente un grupo terminado en amina de Fórmula (1'):



15 en la que:

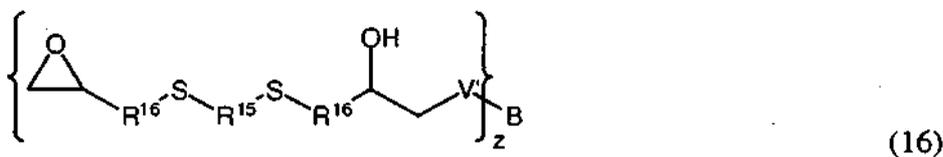
m es un número entero de 0 a 4;
cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
20 A es fenilo sustituido con amina;
-A' es



25 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

30 En un cuarto aspecto de la presente divulgación, se proporcionan aductos de politioéter terminados en amina que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un politioéter terminado en epoxi seleccionado entre un politioéter de Fórmula (15), un politioéter de Fórmula (16), y una combinación de los mismos:



35 en las que:

40 cada R¹⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₁₀, oxialcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈,
alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $[-(CHR^{17})_s-X]_q-(CHR^{17})_r$; en la que

45 cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR- en la que R se selecciona entre
hidrógeno y metilo;
s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5; y
r es un número entero de 2 a 10;

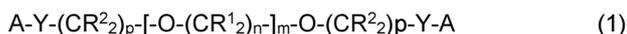
cada R¹⁶ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₃₋₂₀ y oxialcanodiilo C₃₋₂₀;
B representa el núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(V)_z, en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y

V comprende un grupo que es reactivo con un grupo epoxi; y

V' comprende un resto resultante de la reacción de V con un grupo epoxi; y

(b) una poliamina de Fórmula (1):



en la que:

m es un número entero de 0 a 4;

cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;

cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;

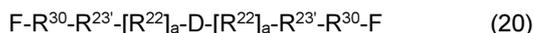
cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;

cada Y se selecciona independientemente entre O y S;

cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y

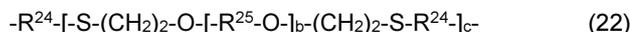
cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

En un quinto aspecto de la presente divulgación, se proporcionan aductos de polioéter terminados en amina seleccionados entre un aducto de Fórmula (20), un aducto Fórmula (21), y una combinación de los mismos:



en las que:

D tiene la estructura de Fórmula (22);



en la que:

cada R²⁴ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, -[(CH₂)_s-X]_q-(CH₂)_r- y -[(CH₂)_s-X]_q-(CH₂)_r- en la que al menos un grupo -CH₂- está sustituido con un grupo metilo;

cada R²⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y -[(CH₂)_s-X]_q-(CH₂)_r;

cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada b es independientemente un número entero de 0 a 10;

cada c es independientemente un número entero de 1 a 60;

cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;

cada q es independientemente un número entero de 0 a 5; y

cada r es independientemente un número entero de 2 a 10;

cada a se selecciona independientemente entre 0 y 1;

cada R²² es independientemente -S-(CH₂)₂-[O-R²⁵]_b-O-;

cada R^{23'} se selecciona independientemente entre -S- y -S-(CH₂)_{2+d}-O-R^{26'}- cuando a es 0, o entre -(CH₂)₂-S-R^{26'}- cuando a es 1, en las que:

cada d es independientemente un número entero de 0 a 10; y

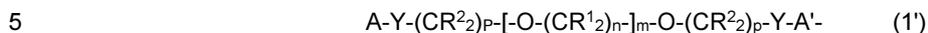
cada R^{26'} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₆ y alquilo C₁₋₆ sustituido en el que el al menos un sustituyente se selecciona entre -O- y -NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁₋₆;

B es un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(R)_z en el que:

cada R se selecciona independientemente entre un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo -SH y un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo -CH=CH₂; y

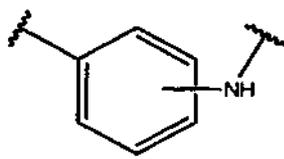
z es un número entero de 3 a 6;

cada R³⁰ es un resto seleccionado entre un resto derivado de un diisocianato y un resto derivado de un grupo etilénicamente insaturado; y
 cada F es independientemente un grupo terminado en amina de Fórmula (1'):



en la que:

10 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 A es fenilo sustituido con amina;
 -A' es



15

cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

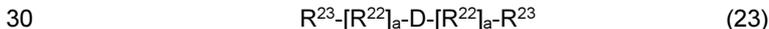
20

En un sexto aspecto de la presente divulgación, se proporcionan aductos de politioéter terminados en amina que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden:

25

(a) un politioéter terminado en isocianato que comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

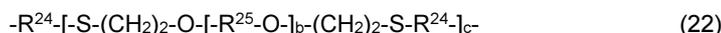
(i) un politioéter seleccionado entre un politioéter de Fórmula (23), un politioéter de Fórmula (24), y una combinación de los mismos:



en las que:

35

D tiene la estructura de Fórmula (22);



40

en la que:

45

cada R²⁴ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀,
 -[(CH₂)_s-X-]_q-(CH₂)_r- y -[(CH₂)_s-X-]_q-(CH₂)_r- en las que al menos un grupo -CH₂- está sustituido con un grupo metilo;

50

cada R²⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y -[(CH₂)_s-X-]_q-(CH₂)_r;
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 cada b es independientemente un número entero de 0 a 10;
 cada c es independientemente un número entero de 1 a 60;
 cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;
 cada q es independientemente un número entero de 0 a 5; y
 cada r es independientemente un número entero de 2 a 10;

55

cada a se selecciona independientemente entre 0 y 1;
 cada R²² es independientemente -S-(CH₂)₂-[O-R²⁵]_b-O-;
 cada R²³ se selecciona independientemente entre -SH y -S-(CH₂)_{2+d}-O-R²⁶ cuando a es 0, o entre -(CH₂)₂-S-R²⁶ cuando a es 1, en las que:

cada d es independientemente un número entero de 0 a 10; y
 cada R²⁶ se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₆ y alquilo C₁₋₆ sustituido en el que el al menos un sustituyente se selecciona entre -OH y -NHR en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁₋₆;

5

B es un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(R)_z en el que:

cada R se selecciona independientemente entre un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo -SH y un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo -CH=CH₂; y

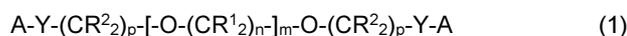
10

z es un número entero de 3 a 6; y

(ii) un diisocianato; y

15

(b) una poliamina de Fórmula (1):



20

en la que:

m es un número entero de 0 a 4;

cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;

cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;

25

cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;

cada Y se selecciona independientemente entre O y S;

cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y

cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

30

En un séptimo aspecto de la presente divulgación, se proporcionan composiciones que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden (a) un aducto terminado en amina proporcionado por la presente divulgación; y (b) un prepolímero terminado en isocianato.

35

En un octavo aspecto de la presente divulgación, se proporcionan composiciones que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden: (a) un prepolímero de isocianato seleccionado entre un prepolímero de poliformal terminado en isocianato, un prepolímero de politioéter terminado en isocianato, y una combinación de los mismos; y (b) una poliamina de Fórmula (1):



40

en la que:

m es un número entero de 0 a 4;

cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;

45

cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;

cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;

cada Y se selecciona independientemente entre O y S;

cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y

cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

50

En un noveno aspecto de la presente divulgación, se proporcionan orificios sellados que se sellan con un sellador que comprende la composición que comprende una poliamina flexible y/o un aducto terminado en amina flexible y un prepolímero terminado en isocianato.

55

En un décimo aspecto de la presente divulgación, se proporcionan métodos de sellado de un orificio que comprenden aplicar un sellador que comprende una composición que comprende una poliamina flexible y/o un aducto terminado en amina flexible y un prepolímero terminado en isocianato.

60

La presente divulgación también se refiere a métodos para preparar poliaminas flexibles, aductos terminados en amina flexibles, y composiciones de los mismos, tales como composiciones de sellador, incluyendo composiciones de sellador aeroespacial.

65

Los expertos en la materia entenderán que las figuras, que se describen en el presente documento, son únicamente con fines de ilustración. No se pretende que las figuras limiten el alcance de la presente divulgación.

La Figura 1 muestra un ejemplo de una reacción para preparar un prepolímero de tiodiglicol poliformalisocianato

terminado en diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (H₁₂MDI).

Un guión ("-") que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de unión para un sustituyente o entre los átomos. Por ejemplo, -CONH₂ está unido a otro resto químico a través del átomo de carbono.

5 "Isocianato etilénicamente insaturado activado" se refiere a un compuesto que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo isocianato en el que el doble enlace es deficiente en electrones de un modo tal que está activado frente a la adición de Michael, es decir, el doble enlace es un aceptor de Michael.

10 "Aldehído" se refiere a un compuesto de fórmula CH(O)R donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo tal como un grupo alquilo, como se define en el presente documento. En ciertas realizaciones, el aldehído es aldehído C₁₋₁₀, aldehído C₁₋₆, aldehído C₁₋₄, aldehído C₁₋₃, y en ciertas realizaciones, aldehído C₁₋₂. En ciertas realizaciones, el aldehído es formaldehído. En ciertas realizaciones del aldehído, R se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido.

20 "Alcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo hidrocarburo saturado, ramificado o de cadena lineal, acíclico, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C₁₋₁₈), de 1-14 átomos de carbono (C₁₋₁₄), de 1-6 átomos de carbono (C₁₋₆), de 1 a 4 átomos de carbono (C₁₋₄), o de 1 a 3 átomos de hidrocarburo (C₁₋₃). En ciertas realizaciones, el alcanodiilo es alcanodiilo C₂₋₁₄, alcanodiilo C₂₋₁₀, alcanodiilo C₂₋₈, alcanodiilo C₂₋₆, alcanodiilo C₂₋₄, y en ciertas realizaciones, alcanodiilo C₂₋₃. Algunos ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metano-diilo (-CH₂-), etano-1,2-diilo (-CH₂CH₂-), propano-1,3-diilo e iso-propano-1,2-diilo (por ejemplo, -CH₂CH₂CH₂- y -CH(CH₃)CH₂-), butano-1,4-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), pentano-1,5-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), hexano-1,6-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), heptano-1,7-diilo, octano-1,8-diilo, nonano-1,9-diilo, decano-1,10-diilo, dodecano-1,12-diilo, y similares.

25 "Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo, y alcanodiilo se definen en el presente documento. En ciertas realizaciones, cada grupo o grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo son C₃₋₆, C₅₋₆, y en ciertas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En ciertas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiilo son C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃, y en ciertas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo, o etano-1,2-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcanocicloalcano C₄₋₁₈, alcanocicloalcano C₄₋₁₆, alcanocicloalcano C₄₋₁₂, alcanocicloalcano C₄₋₈, alcanocicloalcano C₆₋₁₂, alcanocicloalcano C₆₋₁₀, y en ciertas realizaciones, alcanocicloalcano C₆₋₉. Algunos ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

30 "Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiilo es alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₆, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₂, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₂, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, y en ciertas realizaciones, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₉. Algunos ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.

35 "Alcanoareno" se refiere a un grupo hidrocarburo que tiene uno o más grupos arilo y/o arenodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde arilo, arenodiilo, alquilo, y alcanodiilo se definen en el presente documento. En ciertas realizaciones, cada grupo o grupos arilo y/o arenodiilo son C₆₋₁₂, C₆₋₁₀, y en ciertas realizaciones, fenilo o bencenodiilo. En ciertas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiilo son C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃, y en ciertas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo, o etano-1,2-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo alcanoareno es alcanoareno C₄₋₁₈, alcanoareno C₄₋₁₆, alcanoareno C₄₋₁₂, alcanoareno C₄₋₈, alcanoareno C₆₋₁₂, alcanoareno C₆₋₁₀, y en ciertas realizaciones, alcanoareno C₆₋₉. Algunos ejemplos de grupos alcanoareno incluyen difenilmetano.

40 "Alcanoarenodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanoareno. En ciertas realizaciones, el grupo alcanoarenodiilo es alcanoarenodiilo C₄₋₁₈, alcanoarenodiilo C₄₋₁₆, alcanoarenodiilo C₄₋₁₂, alcanoarenodiilo C₄₋₈, alcanoarenodiilo C₆₋₁₂, alcanoarenodiilo C₆₋₁₀, y en ciertas realizaciones, alcanoarenodiilo C₆₋₉. Algunos ejemplos de grupos alcanoarenodiilo incluyen difenilmetano-4,4'-diilo.

50 "Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo, y alcanodiilo se definen en el presente documento. En ciertas realizaciones, cada grupo o grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo son C₃₋₆, C₅₋₆, y en ciertas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En ciertas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiilo son C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃, y en ciertas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo, o etano-1,2-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcanocicloalcano C₄₋₁₈, alcanocicloalcano C₄₋₁₆, alcanocicloalcano C₄₋₁₂, alcanocicloalcano C₄₋₈, alcanocicloalcano C₆₋₁₂, alcanocicloalcano C₆₋₁₀, y en ciertas realizaciones, alcanocicloalcano C₆₋₉. Algunos ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

55 "Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiilo es alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₆, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₂,

alcanocicloalcanodiilo C₄₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₂, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, y en ciertas realizaciones, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₉. Algunos ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.

5 "Alcoxi" se refiere a un grupo -OR donde R es alquilo como se define en el presente documento. Algunos ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, y n-butoxi. En ciertas realizaciones, el grupo alcoxi es alcoxi C₁₋₈, alcoxi C₁₋₆, alcoxi C₁₋₄, y en ciertas realizaciones, alcoxi C₁₋₃.

10 "Alquilo" se refiere a un monorradicar de un grupo hidrocarburo saturado, ramificado o de cadena lineal, acíclico que tiene, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono, o de 1 a 3 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄, y en ciertas realizaciones, alquilo C₂₋₃. Algunos ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo, y similares. En ciertas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄, y en ciertas realizaciones, alquilo C₂₋₃.

15 "Arenodiilo" se refiere un grupo aromático monocíclico o policíclico dirradical. Algunos ejemplos de grupos arenodiilo incluyen benceno-diilo y naftaleno-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo arenodiilo es arenodiilo C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₀, arenodiilo C₆₋₉, y en ciertas realizaciones, benceno-diilo.

20 "Arilo" se refiere a un radical hidrocarburo aromático monovalente derivado de la retirada de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono individual de un sistema de anillos aromático precursor. Arilo incluye anillos aromáticos carbocíclicos de 5 y 6 miembros, por ejemplo, benceno; sistemas de anillos bicíclicos en los que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, naftaleno, indano, y tetralina; y sistemas de anillos tricíclicos en los que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, fluoreno. Arilo incluye sistemas de anillos múltiples que tienen al menos un anillo aromático carbocíclico condensado al menos a un anillo aromático carbocíclico, anillo de cicloalquilo, o anillo de heterocicloalquilo. Por ejemplo, arilo incluye anillos aromáticos carbocíclicos de 5 y 6 miembros condensados a un anillo de heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros que contiene uno o más heteroátomos elegidos entre N, O, y S. Para tales sistemas de anillos bicíclicos condensados en los que solo uno de los anillos es un anillo aromático carbocíclico, el punto de unión puede estar en el anillo aromático carbocíclico o en el anillo de heterocicloalquilo. Algunos ejemplos de grupos arilo incluyen, pero no se limitan a, grupos derivados de aceantrileno, acenaftileno, acefenantrileno, antraceno, azuleno, benceno, criseno, coroneno, fluoranteno, fluoreno, hexaceno, hexafeno, hexaleno, as-indaceno, s-indaceno, indano, indeno, naftaleno, octaceno, octafeno, octaleno, ovaleno, penta-2,4-dieno, pentaceno, pentaleno, pentafeno, perileno, fenaleno, fenantreno, piceno, pleiadeno, pireno, pirantreno, rubiceno, trifenileno, trinaftaleno, y similares. En ciertas realizaciones, el grupo arilo puede tener de 6 a 20 átomos de carbono, y en ciertas realizaciones, de 6 a 12 átomos de carbono. Sin embargo, arilo no incluye o no se superpone de ningún modo con heteroarilo, definido por separado en el presente documento. Por lo tanto, un sistema de anillos múltiples en el que uno o más anillos aromáticos carbocíclicos están condensados a un anillo aromático de heterocicloalquilo, es heteroarilo, no arilo, como se define en el presente documento. En ciertas realizaciones, un grupo arilo es fenilo.

40 "Cicloalcanodiilo" se refiere a un grupo hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado dirradical. En ciertas realizaciones, el grupo cicloalcanodiilo es cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₈, cicloalcanodiilo C₃₋₆, y en ciertas realizaciones, cicloalcanodiilo C₅₋₆. Algunos ejemplos de grupos cicloalcanodiilo incluyen ciclohexano-1,4-diilo, ciclohexano-1,3-diilo, y ciclohexano-1,2-diilo.

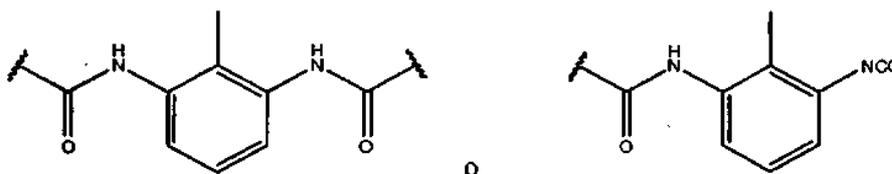
45 "Cicloalquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo monorradicar monocíclico o policíclico saturado. En ciertas realizaciones, el grupo cicloalquilo es cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₆, y en ciertas realizaciones, cicloalquilo C₅₋₆.

50 "Cicloalquilalquilo" se refiere a un grupo alquilo en el que uno de los átomos de hidrógeno se reemplaza con un grupo cicloalquilo. En ciertas realizaciones del grupo cicloalquilalquilo, un átomo de hidrógeno en el átomo de carbono terminal de un grupo alquilo se reemplaza con un grupo cicloalquilo. En ciertas realizaciones de cicloalquilalquilo, el grupo cicloalquilo es un grupo cicloalquilo C₃₋₆, en ciertas realizaciones un grupo cicloalquilo C₅₋₆, y en ciertas realizaciones, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, o un grupo ciclohexilo. En ciertas realizaciones, la parte alcanodiilo de un grupo cicloalquilalquilo puede ser, por ejemplo, alcanodiilo C₁₋₁₀, alcanodiilo C₁₋₆, alcanodiilo C₁₋₄, alcanodiilo C₁₋₃, propano-1,3-diilo, etano-1,2-diilo, o metano-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo cicloalquilalquilo es cicloalquilalquilo C₄₋₁₆, cicloalquilalquilo C₄₋₁₂, cicloalquilalquilo C₄₋₁₀, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, o cicloalquilalquilo C₆₋₉. Por ejemplo, cicloalquilalquilo C₆₋₉ incluye un grupo alquilo C₁₋₃ unido a un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo.

60 Grupo "cicloalquilalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado, ramificado o sin ramificar, acíclico en el que uno de los átomos de hidrógeno se reemplaza con un grupo cicloalcano. En ciertas realizaciones del grupo cicloalquilalcano, un átomo de hidrógeno en el átomo de carbono terminal de un grupo alcano lineal se reemplaza con un grupo cicloalquilo. En ciertas realizaciones el grupo cicloalquilo es un grupo cicloalquilo C₃₋₆, en ciertas realizaciones un grupo cicloalquilo C₅₋₆, y en ciertas realizaciones un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, o un grupo ciclohexilo. La parte de alcano de un grupo cicloalquilalcano puede ser, por ejemplo,

alcano C₁₋₁₀, alcano C₁₋₆, alcano C₁₋₄, alcano C₁₋₃, propano, etano, o metano. En ciertas realizaciones, un grupo cicloalquilalcano es cicloalquilalcano C₄₋₁₆, cicloalquilalcano C₄₋₁₂, cicloalquilalcano C₄₋₁₀, cicloalquilalcano C₆₋₁₂, o cicloalquilalcano C₆₋₉. Por ejemplo, cicloalquilalcano C₆₋₉ incluye un grupo alquilo C₁₋₃ unido a un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo.

5 "Grupo derivado de un diisocianato" se refiere a un grupo en que uno o los dos grupos isocianato terminales de un diisocianato precursor formar una unión uretano (-O-C(O)-N(R)-), tiouretano (-S-C(O)-N(R)-), o urea (-N(R)-C(O)-N(R)-). El grupo derivado de un diisocianato incluye grupos derivados de diisocianatos alifáticos y grupos derivados de diisocianatos aromáticos. En ciertas realizaciones, el grupo derivado de un diisocianato es un grupo derivado de un diisocianato alifático, y en ciertas realizaciones un grupo derivado de un diisocianato es un grupo derivado de un diisocianato aromático. Por ejemplo, un grupo derivado de 2,6-diisocianatotolueno tiene la estructura:



15 donde el grupo está unido a un grupo -O-, -S- o -NR-, y resulta de la reacción de un grupo isocianato con un grupo hidroxilo, un grupo tiol, o un grupo amina.

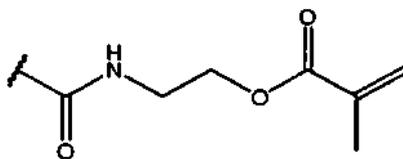
Algunos ejemplos de diisocianatos alifáticos incluyen, diisocianato de 1,6-hexametileno, 1,5-diisocianato-2-metilpentano, metil-2,6-diisocianatohexanoato, bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato de 2,4,4-trimetilhexano, 2,5(6)-bis(isocianatometil)ciclo[2.2.1]heptano, 1,3,3-trimetil-1-(isocianatometil)-5-isocianatociclohexano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, diisocianato de octahidro-4,7-metano-1H-indenodimetilo, y 1,1'-metilbis(4-isocianatociclohexano), y diisocianato de 4,4-metilendiciclohexilo (H₁₂MDI). Algunos ejemplos de diisocianatos aromáticos incluyen diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,6-tolueno (2,6-TDI), diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI, 1,5-diisocianatonaftaleno, 4,4'-diisocianato de óxido de difenilo, diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (4,4'-MDI), diisocianato de 2,4'-metilendifenilo (2,4'-MDI), 2,2'-diisocianatodifenilmetano (2,2'-MDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, 1-[(2,4-diisocianatofenil)metil]-3-isocianato-2-metil benceno, y diisocianato de 2,4,6-triisopropil-m-fenileno.

Algunos ejemplos de diisocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático incluyen, bis(isocianatoetil)benceno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenil éter, bis(isocianatoetil)ftalato, y 2,5-di(isocianatometil)furano. Algunos diisocianatos aromáticos que tienen grupos isocianato unidos directamente al anillo aromático incluyen diisocianato de fenileno, diisocianato de etilfenileno, diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato de dimetilfenileno, diisocianato de dietilfenileno, diisocianato de diisopropilfenileno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de metilnaftaleno, diisocianato de bifenilo, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, diisocianato de difeniléter, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenoglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol, diisocianato de diclorocarbazol, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, y diisocianato de 2,6-tolueno.

Algunos ejemplos de diisocianatos alicíclicos incluyen diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianato-propil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano.

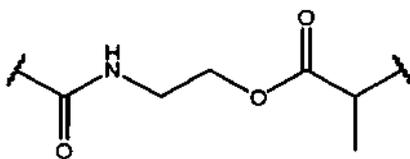
"Grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado activado" se refiere a un grupo en el que el grupo isocianato de un monoisocianato etilénicamente insaturado activado precursor formar una unión uretano, tiouretano o urea y el grupo etilénicamente insaturado activado está unido a otro resto o no está unido a ningún otro resto. En ciertas realizaciones, un grupo derivado de un isocianato etilénicamente insaturado activado se refiere a un grupo en el que un grupo isocianato de un monoisocianato etilénicamente insaturado activado precursor forma una unión uretano, tiouretano o urea y el grupo etilénicamente insaturado activado no está unido a ningún otro resto. Por ejemplo, un grupo derivado del monoisocianato etilénicamente insaturado activado metacrilato de 2-isocianatoetilo

puede tener la estructura:



- 5 donde el carbonilo está unido a -O-, -S- o -NR- para formar un grupo uretano, tiouretano o urea, respectivamente. En ciertas realizaciones, un grupo derivado de un isocianato etilénicamente insaturado se refiere a un grupo en el que un grupo isocianato de un monoisocianato etilénicamente insaturado precursor forma una unión uretano, tiouretano o urea y el grupo etilénicamente insaturado está unido a otro resto. Por ejemplo, en tales realizaciones, un grupo derivado del monoisocianato etilénicamente insaturado activado metacrilato de 2-isocianatoetil tiene la estructura:

10



donde el carbonilo está unido a -O-, -S- o -NR- para formar un grupo uretano, tiouretano o urea, y el grupo vinilo anterior está unido a otro resto.

15

Grupos que son reactivos con un grupo epoxi incluyen grupos amina. En tales realizaciones, un grupo V que comprende un grupo que es reactivo con un grupo epoxi puede tener la fórmula -V-NH₂; y un resto resultante de la reacción de V con un grupo epoxi can tiene la fórmula -V-NH-CH₂-CH(OH)-.

- 20 "Heteroalcanodiilo" se refiere a un grupo alcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono se reemplazan con un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En ciertas realizaciones de heteroalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

- 25 "Heteroarenodiilo" se refiere a un grupo arenodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono se reemplazan con un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En ciertas realizaciones de heteroarenodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

- 30 "Heterocicloalcanodiilo" se refiere a un grupo cicloalcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono se reemplazan con un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En ciertas realizaciones de heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

- 35 "Heteroalcanoarenodiilo" se refiere a un grupo alcanarenodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono se reemplazan con un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En ciertas realizaciones de heteroalcanoarenodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

- "Heterocicloalcanodiilo" se refiere a un grupo cicloalcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono se reemplazan con un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En ciertas realizaciones de heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

- 40 "Cetona" se refiere a un compuesto de fórmula CO(R)₂, donde cada R es un grupo hidrocarburo. En ciertas realizaciones de una cetona, cada R se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, y cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido. En ciertas realizaciones de la cetona, cada R se selecciona independientemente entre metilo, etilo, y propilo. En ciertas realizaciones, la cetona se selecciona entre propan-2-ona, butan-2-ona, pentan-2-ona, y pentan-3-ona.

45

"Oxialcanodiilo" se refiere a un grupo alcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono y ciertos átomos o grupos unidos a los uno o más átomos de carbono se reemplazan con un átomo de oxígeno. En ciertas realizaciones de oxialcanodiilo, los átomos de oxígeno no serán adyacentes a otros átomos de oxígeno. En ciertas realizaciones, oxialcanodiilo es oxialcanodiilo C₂₋₁₀, oxialcanodiilo C₂₋₈, oxialcanodiilo C₂₋₆, y en ciertas realizaciones, oxialcanodiilo C₂₋₄.

50

"Fenilalquilo" se refiere a un grupo alquilo en el que uno de los átomos de hidrógeno se reemplaza con un grupo fenilo. En ciertas realizaciones de fenilalquilo, uno de los átomos de hidrógeno del átomo de carbono terminal de un grupo alquilo lineal se reemplaza con un grupo fenilo. En ciertas realizaciones, el grupo fenilalquilo es fenilalquilo C₇.

12, fenilalquilo C₇₋₁₀, fenilalquilo C₇₋₉, y en ciertas realizaciones, bencilo.

5 Como se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros, y copolímeros. A menos que se indique otra cosa, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número para materiales poliméricos indicados como "Mn" según se determina, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel usando un estándar de poliestireno de una forma reconocida en la técnica.

10 Como se indica, ciertas realizaciones proporcionadas por la presente invención se refieren a aductos que contienen azufre terminados en amina flexibles. Los polímeros que contienen azufre incluyen politioéteres, polidisulfuros, y polímeros que contienen grupos tanto tioéter como disulfuro. Un politioéter se refiere generalmente a un polímero que contiene al menos dos grupos tioéter, por ejemplo, dos grupos -C-S-C-. Un polidisulfuro se refiere a un polímero que contiene al menos dos grupos disulfuro, por ejemplo, dos grupos -C-S-S-C-. Además de al menos dos grupos tioéter y/o disulfuro, los polímeros que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación pueden comprender al menos dos grupos formal, acetal, y/o cetal, por ejemplo, al menos dos grupos -O-C(R)₂O-, donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, 15 cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido.

20 "Sustituido" se refiere a un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno se reemplazan independientemente cada uno con un sustituyente o sustituyentes iguales o diferentes. En ciertas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre halógeno, -S(O)₂OH, -S(O)₂-SH, -SR donde R es alquilo C₁₋₆, -COOH, -NO₂, -NR₂ donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃, -CN, =O, alquilo C₁₋₆, -CF₃, -OH, fenilo, heteroalquilo C₂₋₆, heteroarilo C₅₋₆, alcoxi C₁₋₆, y -COR donde R es alquilo C₁₋₆. En ciertas realizaciones, el sustituyente se elige entre -OH, -NH₂, y alquilo C₁₋₃.

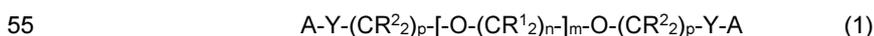
25 Para los fines de la siguiente descripción, se ha de entender que las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación pueden suponer diversas variaciones y secuencias de etapa alternativas, excepto cuando se especifique de forma expresa lo contrario. Además, salvo en los ejemplos, o donde se indique de otro modo, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usadas en la memoria descriptiva y las reivindicaciones se ha de entender que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por lo tanto, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se obtienen. A lo sumo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se debería interpretar al menos a la luz del número de cifras significativas informadas y por aplicación de las técnicas de redondeo convencionales.

30 A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que se exponen en el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se informan de forma tan precisa como es posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la variación estándar encontrada en sus respectivas medidas de ensayo.

35 Además, se debería entender que cualquier intervalo numérico indicado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo indicado de aproximadamente 1 y el valor máximo indicado de aproximadamente 10, es decir, que tiene un valor mínimo mayor o igual que aproximadamente 1 y un valor máximo menor o igual que aproximadamente 10.

40 A continuación se hace referencia a ciertas realizaciones de polímeros, composiciones, y métodos. No se pretende que las realizaciones desveladas sean limitantes de las reivindicaciones. Por el contrario, se pretende que las reivindicaciones cubran todas las alternativas, modificaciones, y equivalentes.

45 En ciertas realizaciones, las poliaminas flexibles proporcionadas por la presente divulgación tienen la estructura de Fórmula (1):



donde:

60 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;
 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 65 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

En ciertas realizaciones de una poliamina de Fórmula (1), cada R¹ es hidrógeno y cada R² es hidrógeno.

En ciertas realizaciones de una poliamina de Fórmula (1), m se selecciona entre 0 y 1.

5 En ciertas realizaciones de una poliamina de Fórmula (1), cada n es 1, cada n es 2, cada n es 3, y en ciertas realizaciones, cada n es 4.

En ciertas realizaciones de una poliamina de Fórmula (1), cada p es 1, cada p es 2, cada p es 3, y en ciertas realizaciones, cada p es 4.

10 En ciertas realizaciones de una poliamina de Fórmula (1), cada Y es O.

En ciertas realizaciones de una poliamina de Fórmula (1), cada Y es S.

15 En ciertas realizaciones de una poliamina de Fórmula (1), cada A es igual.

En ciertas realizaciones de una poliamina de Fórmula (1), cada A se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo.

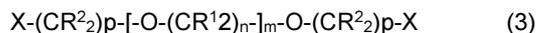
20 En ciertas realizaciones de una poliamina de Fórmula (1), cada R¹ y R² es hidrógeno; m es 0; p es 2; cada Y es O; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo. En ciertas realizaciones de una poliamina de Fórmula (1), cada R¹ y R² es hidrógeno; m es 1; n es 1; p es 2; cada Y es O; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo. En ciertas realizaciones de una poliamina de Fórmula (1), cada R¹ y R² es hidrógeno; m es 0; p es 2; cada Y es S; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo. En ciertas realizaciones de una poliamina de Fórmula (1), cada R¹ y R² es hidrógeno; m es 1; n es 1; p es 2; cada Y es S; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo.

30 En ciertas realizaciones, una poliamina flexible difuncional de Fórmula (1) se selecciona entre 2,2'-(2,2'-metileno-bis(oxi)bis(etano-2,1-diil)bis(sulfanodiil))dianilina, 4,4'-(2,2'-metileno-bis(oxi)bis(etano-2,1-diil)bis(oxi))dianilina, 4,4'-(2,2'-metileno-bis(oxi)bis(etano-2,1-diil)bis(sulfanodiil))dianilina, y 2,2'-(etano-1,2-diilbis(sulfanodiil))di-anilina, 2,2'-metileno-bis(sulfanodiil)dianilina.

35 En ciertas realizaciones, una poliamina flexible puede comprender una o más poliaminas de Fórmula (1).

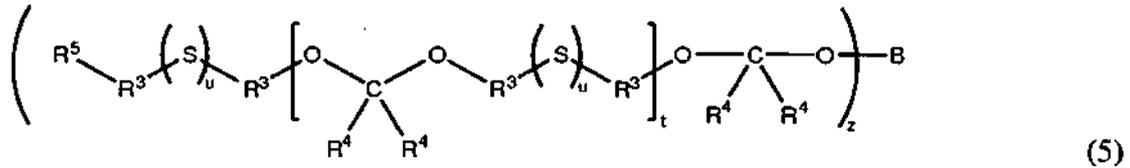
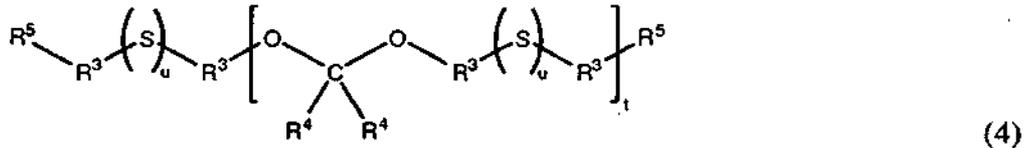
Las poliaminas proporcionadas por la presente divulgación se pueden preparar usando métodos conocidos en la técnica tales como los que se desvelan en el documento de Patente Canadiense n.º1082398.

40 En ciertas realizaciones, las poliaminas proporcionadas por la presente divulgación se pueden preparar por tratamiento de un aminotiofenol tal como 2-aminobencenotiol, 3-aminobencenotiol, o 4-aminobencenotiol con una base alcalina tal como hidróxido potásico en un disolvente orgánico para proporcionar la correspondiente sal alcalina, seguido de reacción a temperatura elevada con un compuesto terminado en halógeno de Fórmula (3):



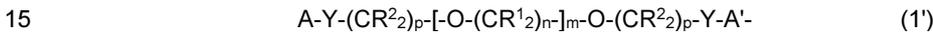
45 donde X es un halógeno seleccionado entre cloro, bromo, y yodo; y las variables R¹, R², n, m, y p son como se definen para las poliaminas de Fórmula (1) para proporcionar la correspondiente poliamina flexible difuncional. En ciertas realizaciones, el compuesto de Fórmula (3) se selecciona entre bis-2-cloroetilformal, 1,2-diyodoetano, y dibromometano.

50 En ciertas realizaciones, los aductos de poliformal terminados en amina flexibles proporcionados por la presente divulgación se seleccionan entre un aducto de Fórmula (4), un aducto de Fórmula (5), y una combinación de los mismos:



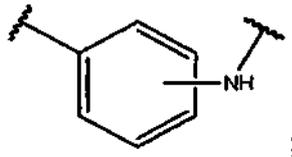
en las que:

- 5 cada t es independientemente un número entero seleccionado de 1 a 50;
 cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;
 cada R³ es independientemente alcanodiilo C₂₋₆;
 cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂
 10 sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido,
 arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido;
 B representa el núcleo de un poliol z-valente B(OH)_z, en el que z es un número entero de 3 a 6; y
 cada R⁵ es independientemente un grupo que comprende F, en el que F es un grupo terminado en amina de
 Fórmula (1):



en la que:

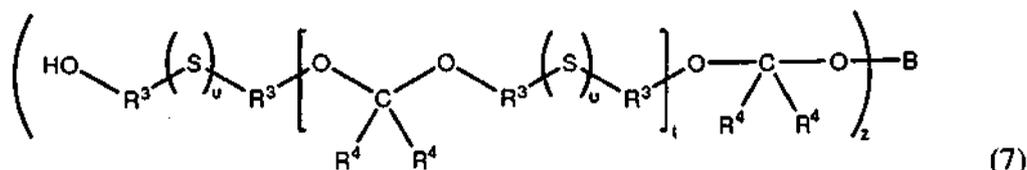
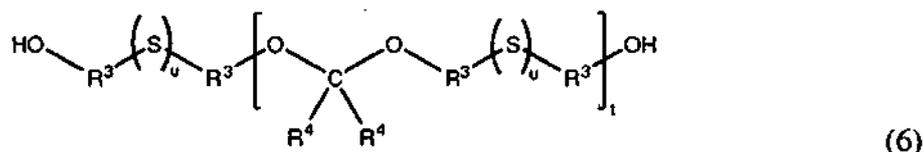
- 20 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 A es fenilo sustituido con amina;
 -A' es



- 25 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.
 30

En ciertas realizaciones, los aductos de poliformal terminados en amina proporcionados por la presente divulgación comprenden el producto de reacción de reactivos que comprenden:

- 35 (a) un polímero de poliformal con modificación terminal que comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:
 (i) un poliformal poliol seleccionado entre un poliol de Fórmula (6), un poliol de Fórmula (7), y una combinación de los mismos:

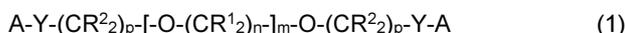


en las que:

- 5 cada t es independientemente un número entero seleccionado de 1 a 50;
 cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;
 cada R³ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆;
 cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂
 10 sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂
 sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y
 B representa el núcleo de un poliol z-valente B(OH)_z, en la que z es un número entero de 3 a 6; y

- (ii) un compuesto que comprende un grupo terminal seleccionado entre un grupo etilénicamente insaturado,
 un grupo isocianato, y un grupo epoxi; y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo terminales de los
 15 polioles de Fórmula (6) y Fórmula (7); y

(b) una poliamina de Fórmula (1):



20 en la que:

- m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 25 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;
 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

30 Se desvelan polímeros de poliformal difuncionales, por ejemplo, en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 13/050.988, y se desvelan polímeros de poliformal multifuncionales, por ejemplo, en el documento de Solicitud Provisional de Estados Unidos n.º 61/453.978, presentado el 18 de marzo de 2011. Se desvelan composiciones de poliurea que comprenden polímeros de poliformal en el documento de Solicitud de Estados Unidos n.º 13/051.002.

En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada R¹ es hidrógeno y cada R² es hidrógeno.

40 En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), m se selecciona entre 0 y 1.

En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada n es 1, cada n es 2, cada n es 3, y en ciertas realizaciones, cada n es 4.

45 En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada p es 1, cada p es 2, cada p es 3, y en ciertas realizaciones, cada p es 4.

En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada Y es O.

En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada Y es S.

50 En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada A es igual.

En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada A se selecciona independientemente entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo.

5 En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo.

10 En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada R¹ y R² es hidrógeno; m es 0; p es 2; cada Y es O; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo. En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada R¹ y R² es hidrógeno; m es 1; n es 1; p es 2; cada Y es O; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo. En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada R¹ y R² es hidrógeno; m es 0; p es 2; cada Y es S; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo. En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada R¹ y R² es hidrógeno; m es 1; n es 1; p es 2; cada Y es S; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo.

15 En ciertas realizaciones de un aducto de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada A' se selecciona entre N-il-2-fenil anilina, N-il-3-fenil anilina, y N-il-4-fenil anilina.

20 En ciertas realizaciones de polímeros de poliformal de Fórmula (4), Fórmula (5), Fórmula (6), y Fórmula (7), cada R³ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, alcanodiilo C₂₋₄, alcanodiilo C₂₋₃, y en ciertas realizaciones, etano-1,2-diilo. En ciertas realizaciones de polímeros de poliformal de Fórmula (4), Fórmula (5), Fórmula (6), y Fórmula (7), cada R³ es etano-1,2-diilo.

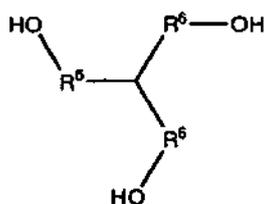
25 En ciertas realizaciones de polímeros de poliformal de Fórmula (4), Fórmula (5), Fórmula (6), y Fórmula (7), cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, alquilo C₁₋₄, alquilo C₁₋₃, y en ciertas realizaciones, alquilo C₁₋₂. En ciertas realizaciones de polímeros de poliformal de Fórmula (4), Fórmula (5), Fórmula (6), y Fórmula (7), cada R⁴ es metilo, y en ciertas realizaciones, etilo. En ciertas realizaciones de polímeros de poliformal de Fórmula (4), Fórmula (5), Fórmula (6), y Fórmula (7), cada R⁴ es hidrógeno, y en ciertas realizaciones, cada R⁴ se selecciona entre hidrógeno, metilo, y etilo.

30 En ciertas realizaciones de polímeros de poliformal de Fórmula (4), Fórmula (5), Fórmula (6), y Fórmula (7), cada R³ es igual y se selecciona entre un alcanodiilo C₂₋₃ tal como etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo; y cada R⁴ es igual y se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃ tal como metilo, etilo, y propilo. En ciertas realizaciones de polímeros de poliformal de Fórmula (4), Fórmula (5), Fórmula (6), y Fórmula (7), cada R⁴ es hidrógeno, y en ciertas realizaciones, cada R⁴ es metilo. En ciertas realizaciones de polímeros de poliformal de Fórmula (4), Fórmula (5), Fórmula (6), y Fórmula (7), cada R³ es etano-1,2-diilo y cada R⁴ es hidrógeno. En ciertas realizaciones de polímeros de poliformal de Fórmula (4), Fórmula (5), Fórmula (6), y Fórmula (7), cada R³ es igual y se selecciona entre etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo; y cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, metilo, y etilo.

40 En ciertas realizaciones de polímeros de poliformal de Fórmula (4), Fórmula (5), Fórmula (6), y Fórmula (7), t es un número entero seleccionado de 1 a 50, un número entero seleccionado de 2 a 40, un número entero seleccionado de 4 a 30, y en ciertas realizaciones, t es un número entero seleccionado de 7 a 30.

45 En ciertas realizaciones de polímeros de poliformal de Fórmula (4), Fórmula (5), Fórmula (6), y Fórmula (7), cada u es igual y es 1, y en ciertas realizaciones, cada u es igual y es 2.

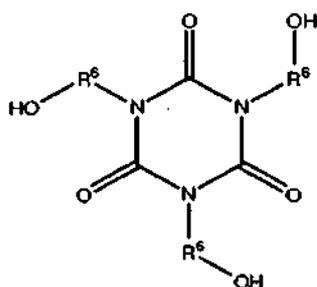
En ciertas realizaciones de polímeros de poliformal de Fórmula (5) y Fórmula (7) donde z es 3, el poliol precursor B(OH)_z es un triol de Fórmula (8):



(8)

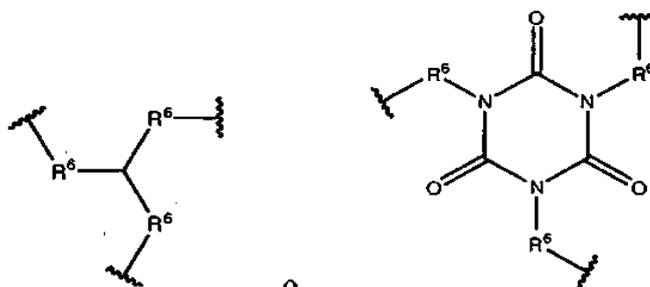
50

donde cada R⁶ es independientemente alcanodiilo C₁₋₆, y en ciertas realizaciones, un triol de Fórmula (9):



(9)

donde cada R^6 es independientemente alcanodiilo C_{1-6} . Por lo tanto, en estas realizaciones B tiene la estructura:



5

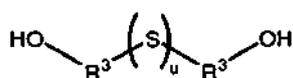
respectivamente, donde cada R^6 es independientemente alcanodiilo C_{1-6} . En ciertas realizaciones de polioles de Fórmula (8) y Fórmula (9), cada R^6 es igual y es alcanodiilo C_{1-6} , alcanodiilo C_{1-4} , y en ciertas realizaciones, alcanodiilo C_{1-2} .

10

En ciertas realizaciones de $B(OH)_z$, z es 3, z es 4, z es 5, y en ciertas realizaciones, z es 6. Un poliol z -valente $B(OH)_z$ puede comprender uno o más polioles que tienen la misma valencia o puede ser una combinación de polioles que tienen diferentes carencias.

15

En ciertas realizaciones, un poliformal diol de Fórmula (6) comprende los productos de reacción de un diol que contiene azufre; y un reactivo seleccionado entre un aldehído, una cetona, y una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones de la reacción, el diol que contiene azufre comprende un diol de Fórmula (10):



(10)

20

donde u se selecciona entre 1 y 2; y cada R^3 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} . En ciertas realizaciones de un diol que contiene azufre, u es 1 y en ciertas realizaciones u es 2. En ciertas realizaciones de un diol que contiene azufre, cada R^3 es igual y en ciertas realizaciones, cada R^3 es diferente. En ciertas realizaciones, cada R^3 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-5} , alcanodiilo C_{2-4} , alcanodiilo C_{2-3} , y en ciertas realizaciones, cada R^3 es etano-1,2-diilo. En ciertas realizaciones de la reacción, el diol que contiene azufre comprende un diol que contiene azufre seleccionado entre 2,2'-tiodietanol, 3,3'-tiobis(propan-1-ol), 4,4'-tiobis(butan-1-ol), y una combinación de cualquiera de los anteriores. En ciertas realizaciones de la reacción, el diol que contiene azufre comprende 2,2'-tiodietanol.

25

30

En ciertas realizaciones de una reacción para formar un poliformal diol de Fórmula (6), un diol que contiene azufre de Fórmula (10) comprende un único tipo de diol que contiene azufre, y en ciertas realizaciones, comprende una mezcla de dioles que contienen azufre. Una mezcla de dioles que contienen azufre puede comprender de un 5 % en moles a un 95 % en moles de uno o más tioéteres (u es 1) y de un 95 % en moles a un 5 % en moles de uno o más disulfuros (u es 2). En ciertas realizaciones, una mezcla de dioles que contienen azufre comprende un 50 % en moles de uno o más tioéteres y un 50 % en moles de uno o más disulfuros. En ciertas realizaciones, una mezcla de dioles que contienen azufre comprende de un 0 % en moles a un 30 % en moles de uno o más disulfuros, y de un 100 % en moles a un 70 % en moles de uno o más tioéteres.

35

40

En ciertas realizaciones de una reacción para formar un poliformal diol de Fórmula (6), un reactivo es un aldehído. En ciertas realizaciones en las que un reactivo es un aldehído, el aldehído comprende un aldehído C_{1-6} , un aldehído

C₁₋₄, un aldehído C₁₋₃, y en ciertas realizaciones, un aldehído C₁₋₂. En ciertas realizaciones, el aldehído es formaldehído. En ciertas realizaciones en las que un reactivo es formaldehído, el formaldehído se proporciona como paraformaldehído.

- 5 En ciertas realizaciones de una reacción para formar un poliformal diol de Fórmula (6), un reactivo es una cetona. En ciertas realizaciones en las que un reactivo es una cetona, la cetona tienen la fórmula C(O)R₂ donde cada R se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido. En ciertas realizaciones de una cetona, cada R se selecciona independientemente entre metilo, etilo, y propilo. En
10 ciertas realizaciones, una cetona se selecciona entre propan-2-ona, butan-2-ona, pentan-2-ona, y pentan-3-ona.

En ciertas realizaciones, un poliformal diol de Fórmula (6) comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol y formaldehído, y se denominan en el presente documento tiodiglicol polioéter o tiodiglicol poliformal.

- 15 La reacción usada para preparar un poliformal diol de Fórmula (6) puede tener lugar en presencia de un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico, ácido sulfónico, o una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, se puede usar un ácido sulfónico. Algunos ejemplos de ácidos sulfónicos incluyen ácidos alquilsulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido *terc*-butanosulfónico, ácido 2-propanosulfónico, y ácido
20 ciclohexilsulfónico; ácidos alquenosulfónicos tales como ácido α -olefinasulfónico, ácido α -olefinasulfónico dimerizado, y ácido 2-hexenosulfónico; ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido para-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, y ácido naftalenosulfónico; y ácidos sulfónicos soportados sobre polímeros tales como los catalizadores de ácido sulfónico Amberlyst™ disponibles en Dow Chemical.

- 25 En ciertas realizaciones, los poliformal dioles de Fórmula (6) tienen un índice de hidroxilo de 10 a 100, de 20 a 80, de 20 a 60, de 20 a 50, y en ciertas realizaciones, de 20 a 40. El índice de hidroxilo es el contenido de hidroxilo del diol que contiene azufre y se puede determinar, por ejemplo, por acetilación de los grupos hidroxilo y valoración del ácido resultante frente a hidróxido potásico. El índice de hidroxilo es el peso de hidróxido potásico en miligramos que
30 neutralizará el ácido de un gramo del polímero que contiene azufre.

En ciertas realizaciones, los poliformal dioles de Fórmula (6) tienen un peso molecular promedio en número de 200 a 6.000 Daltons, de 500 a 5.000 Daltons, de 1.000 a 5.000 Daltons, de 1.500 a 4.000 Daltons, y en ciertas realizaciones, de 2.000 a 3.600 Daltons.

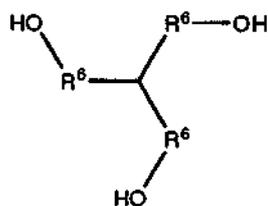
- 35 Se pueden preparar poliformal polioles multifuncionales de Fórmula (7) por reacción de un diol que contiene azufre tal como un diol de Fórmula (10); un reactivo seleccionado entre un aldehído, una cetona, y una combinación de los mismos; y un poliol multifuncional z-valente B(OH)_z, en el que z es un número entero de 3 a 6.

- 40 En ciertas realizaciones, los poliformal polioles de Fórmula (7) contienen al menos tres grupos hidroxilo por molécula de poliol. Por ejemplo, un poliformal poliol de Fórmula (7) puede contener de tres a diez grupos hidroxilo por molécula de poliol, de tres a ocho grupos hidroxilo por molécula de poliol, de tres a seis grupos hidroxilo por molécula de poliol, y en ciertas realizaciones, de tres a cuatro grupos hidroxilo por molécula de poliol. En ciertas realizaciones, un poliformal poliol de Fórmula (7) contiene cuatro grupos hidroxilo por molécula de poliol, y en ciertas realizaciones, un poliformal poliol de Fórmula (7) contiene tres grupos hidroxilo por molécula de poliol. El poliol
45 puede ser un tipo único de poliol o puede ser una mezcla de diferentes polioles que tienen un número igual o diferente de grupos hidroxilo por molécula.

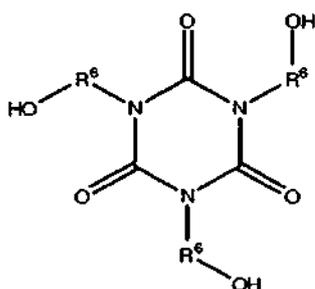
- 50 En ciertas realizaciones de los reactivos (a)(i) anteriores, los polioles de Fórmula (6) y Fórmula (7) comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden un poliformal diol; un poliol que contiene al menos tres (3) grupos hidroxilo por molécula de poliol; y un reactivo seleccionado entre un aldehído, una cetona, y una combinación de los mismos. Los reactivos pueden comprender uno o más tipos de poliformal diol, uno o más tipos de poliol, y/o uno o más tipos de aldehído y/o cetona.

- 55 En ciertas realizaciones, un poliformal diol comprende un diol de Fórmula (10) donde cada R³ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆. En ciertas realizaciones, un poliformal diol comprende un poliformal diol seleccionado entre 2,2'-tiodietanol, 3,3'-tiobis(propan-1-ol), 4,4'-tiobis(butan-1-ol), y una combinación de cualquiera de los anteriores. En ciertas realizaciones de la reacción, el poliformal diol comprende 2,2'-tiodietanol.

- 60 En ciertas realizaciones de una reacción para formar un poliformal diol de Fórmula (7), un poliol z-valente tiene la fórmula B(OH)_z, donde z es un número entero de 3 a 6, y B representa el núcleo del poliol z-valente. En ciertas realizaciones, un poliol comprende un triol (z es 3) de Fórmula (8):



donde cada R⁶ es independientemente alcanodiilo C₁₋₆, y en ciertas realizaciones, un triol de Fórmula (9):



5

donde cada R⁶ es independientemente alcanodiilo C₁₋₆. En ciertas realizaciones de un poliol de Fórmula (8) y Fórmula (9), cada R⁶ se puede seleccionar independientemente entre alcanodiilo C₁₋₄, y en ciertas realizaciones, entre alcanodiilo C₁₋₃. En ciertas realizaciones de un poliol trivalente de Fórmula (8) y Fórmula (9), cada R⁶ puede ser igual, y en ciertas realizaciones, cada R⁶ pueden ser diferente. En ciertas realizaciones de un poliol trivalente de Fórmula (8) y Fórmula (9), cada R⁶ se selecciona entre metanodiilo, etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, y en ciertas realizaciones, butano-1,4-diilo.

10

En ciertas realizaciones de reacciones que comprenden polioles de Fórmula (6) y Fórmula (7), el reactivo es un aldehído. En ciertas realizaciones en las que el reactivo es un aldehído, el aldehído comprende un aldehído C₁₋₆, un aldehído C₁₋₄, un aldehído C₁₋₃, y en ciertas realizaciones, un aldehído C₁₋₂. En ciertas realizaciones, el aldehído comprende un alquilo y se selecciona entre acetaldehído, propionaldehído, isobutiraldehído, y butiraldehído. En ciertas realizaciones, el aldehído es formaldehído. En ciertas realizaciones en las que el reactivo es formaldehído, el formaldehído se proporciona como paraformaldehído.

15

20

En ciertas realizaciones de una reacción para formar poliformal polioles de Fórmula (6) y Fórmula (7), el reactivo es una cetona. En ciertas realizaciones en las que el reactivo es una cetona, la cetona tiene la fórmula C(O)R₂ donde cada R se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido. En ciertas realizaciones de una cetona, cada R se selecciona independientemente entre metilo, etilo, y propilo. En ciertas realizaciones, una cetona se selecciona entre propan-2-ona, butan-2-ona, pentan-2-ona, pentan-3-ona, y 3-metilbutan-2-ona.

25

En ciertas realizaciones de una reacción para formar poliformal polioles de Fórmula (6) y Fórmula (7), un poliol comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol, un poliol, y formaldehído. En ciertas realizaciones, un poliformal poliol comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol, un triol, y formaldehído. En ciertas realizaciones, un poliformal poliol proporcionado por la presente divulgación comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol, formaldehído, y un triol de Fórmula (8). En ciertas realizaciones, un poliformal poliol proporcionado por la presente divulgación comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol, formaldehído, y un triol de Fórmula (9).

30

35

En ciertas realizaciones de los reactivos (a)(i), un poliformal diol comprende un único tipo de poliformal diol, y en ciertas realizaciones, comprende una combinación de poliformal dioles.

40

En realizaciones en las que los uno o más polioles usados para formar los poliformal polioles proporcionados por la presente divulgación tienen el mismo número de grupos hidroxilo, el poliformal poliol tendrá una funcionalidad hidroxilo aproximadamente equivalente a la de los uno o más polioles. Por ejemplo, cuando un poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo de tres o una combinación de polioles en la que cada uno de los polioles de la combinación tiene una funcionalidad hidroxilo de tres se usa para preparar un poliformal poliol, el poliformal poliol tendrá una funcionalidad de hidroxilo de tres. En ciertas realizaciones, un poliformal poliol puede tener una funcionalidad

45

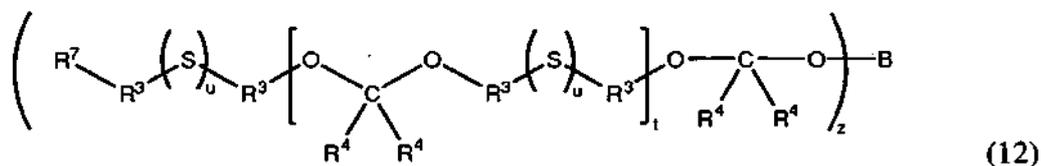
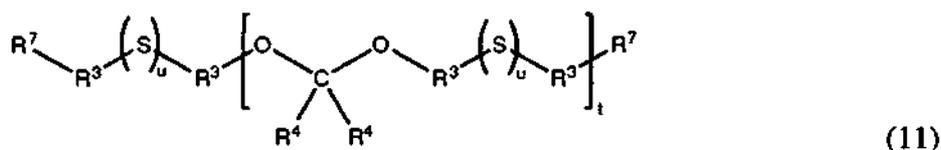
hidroxilo promedio de tres, cuatro, cinco, y en algunas realizaciones, seis.

Cuando se usan polioles que tienen diferentes funcionalidades hidroxilo para preparar poliformal polioles, los poliformal polioles pueden exhibir un intervalo de funcionalidades. Por ejemplo, los poliformal polioles proporcionados por la presente divulgación pueden tener una funcionalidad hidroxilo promedio de 3 a 12, de 3 a 9, de 3 a 6, de 3 a 4, y en ciertas realizaciones, de 3,1 a 3,5. En ciertas realizaciones, se puede preparar un poliformal polioliol que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio de tres a cuatro por reacción de una combinación de uno o más polioles que tienen una funcionalidad hidroxilo de tres y uno o más polioles que tienen una funcionalidad hidroxilo de cuatro.

En ciertas realizaciones, los poliformal polioles proporcionados por la presente divulgación tienen un índice de hidroxilo de 10 a 100, de 20 a 80, de 20 a 60, de 20 a 50, y en ciertas realizaciones, de 20 a 40. El índice de hidroxilo es el contenido de hidroxilo del poliformal polioliol, y se puede determinar, por ejemplo, por acetilación de los grupos hidroxilo y valoración del ácido resultante frente a hidróxido potásico. El índice de hidroxilo es el peso de hidróxido potásico en miligramos que neutralizará el ácido de un gramo del poliformal polioliol.

En ciertas realizaciones, los poliformal polioles proporcionados por la presente divulgación tienen un peso molecular promedio en número de 200 a 6.000 Daltons, de 500 a 5.000 Daltons, de 1.000 a 4.000 Daltons, de 1.500 a 3.500 Daltons, y en ciertas realizaciones, de 2.000 Daltons a 3.200 Daltons.

Los polímeros de poliformal con modificación terminal que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden (a)(i) y (a)(ii) anteriores, comprenden un polímero de poliformal con modificación terminal de Fórmula (11), un polímero de poliformal con modificación terminal de Fórmula (12), o una combinación de los mismos:



donde u, t, z, R³, R⁴, y B son como se definen para cualquiera de la Fórmula (4), Fórmula (5), Fórmula (6), y Fórmula (7), y cada R⁷ es -OR⁷ en la que R⁷ deriva de un compuesto que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo amina, tal como un grupo etilénicamente insaturado, un grupo isocianato, de un grupo epoxi; y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo terminales de los poliformal polioles de Fórmula (6) y Fórmula (7).

En ciertas realizaciones de polímeros que contienen azufre con modificación terminal de Fórmula (11) y Fórmula (12), R⁷ y R⁷ comprenden un grupo terminal etilénicamente insaturado, que puede estar activado o sin activar. En ciertas realizaciones, R⁷ y R⁷ comprenden un grupo terminal etilénicamente insaturado activado, y R⁷ deriva de un compuesto que tiene un grupo terminal etilénicamente insaturado activado y un grupo que es reactivo con un grupo hidroxilo tal como un monoisocianato etilénicamente insaturado activado. En ciertas realizaciones, R⁷ y R⁷ comprenden un grupo terminal etilénicamente insaturado sin activar, y R⁷ deriva de un compuesto que tiene un grupo terminal etilénicamente insaturado sin activar y un grupo que es reactivo con un grupo hidroxilo, tal como un alcohol etilénicamente insaturado.

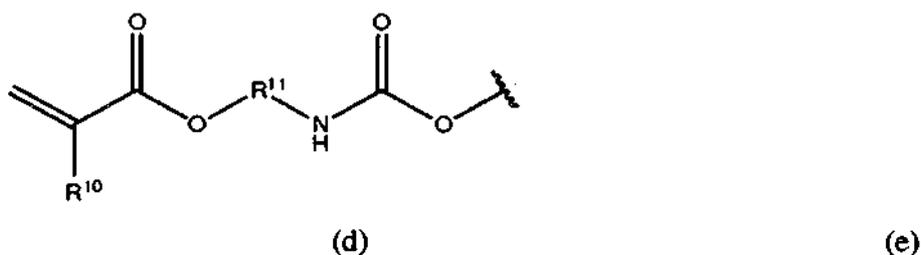
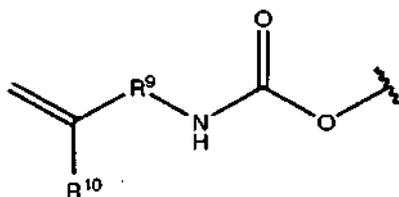
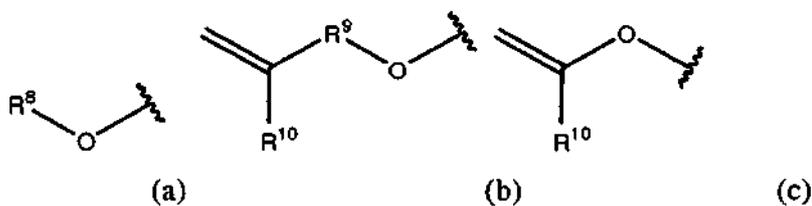
Algunos isocianatos etilénicamente insaturados activados incluyen monoisocianatos etilénicamente insaturados activados tales como monoisocianatos aromáticos etilénicamente insaturados activados y monoisocianatos alifáticos etilénicamente insaturados activados.

Algunos ejemplos de monoisocianatos etilénicamente insaturados activados incluyen isocianato de vinilo, isocianato de alilo, 3-isocianato-2-metil-2-propeno, isocianato de metacrililo, metacrilato de isocianatoetilo, isocianato de vinilbencilo, 3-isocianato-1-buteno, 3-isocianato-3-metil-1-buteno, 4-isocianato-2-metil-1-buteno, 4-isocianato-3,3-dimetil-1-buteno, 4-isocianato-4-metil-1-penteno, y 5-isocianato-1-penteno, metacrilato de 2-isocianatoetilo, e isocianato de dimetil-meta-isopropenilbencilo (TMI). En ciertas realizaciones, un monoisocianato etilénicamente insaturado activado se selecciona entre isocianato de vinilo, isocianato de alilo, e isocianato de metacrililo. En ciertas realizaciones, un isocianato alifático etilénicamente insaturado es isocianato de alquenilo C₂₋₁₀, isocianato de alquenilo C₂₋₈, isocianato de alquenilo C₂₋₆, y en ciertas realizaciones, isocianato de alquenilo C₂₋₃.

Algunos ejemplos de alcoholes etilénicamente insaturados incluyen, por ejemplo, alcohol alílico, 3-buten-1-ol, 3-buten-2-ol, etilenglicol monovinil éter, etilenglicol monoalil éter, dietilenglicol monoalil éter, glicerina monoalil éter, trimetiletano monoalil éter, trimetilolpropano monoalil éter, polietilenglicol monoalil éter, polipropilenglicol monoalil éter, 1-vinilciclobutanol, 2-vinilciclobutanol, 3-vinilciclobutanol, vinilfenol, 2-alilfenol, 4-alilfenol, 4-alil-2-metoxifenol, 4-alil-2,6-dimetoxifenol, 4-(2-propenil)-1,2-bencenodiol, y 4-(2,4-dihidroxifenil)-3-buten-2-ona. En ciertas realizaciones, un alcohol etilénicamente insaturado se selecciona entre alcohol alílico, etilenglicol monoalil éter, 2-alilfenol, y 4-alilfenol.

En ciertas realizaciones, R^7 deriva de un compuesto etilénicamente insaturado activado seleccionado entre isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (CAS 2094-99-7) y metacrilato de 2-isocianatoetilo.

En ciertas realizaciones de un polímero de Fórmula (11) y Fórmula (12), cada R^7 es un grupo que comprende un grupo terminal etilénicamente insaturado activado tal como un grupo seleccionado entre la Fórmula (a), Fórmula (b), Fórmula (c), Fórmula (d), y Fórmula (e):



donde cada R^8 es un resto derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado; cada R^9 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} y heteroalcanodiilo C_{2-6} ; cada R^{10} se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} , y fenilo; y cada R^{11} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} , heteroalcanodiilo C_{2-6} , arenodiilo C_{6-12} , arenodiilo C_{6-12} sustituido, heteroarenodiilo C_{6-12} , heteroarenodiilo C_{6-12} sustituido, cicloalcanodiilo C_{3-12} , cicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, heterocicloalcanodiilo C_{3-12} , heterocicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, alcanoarendiilo C_{7-18} , heteroalcanoarendiilo C_{7-18} sustituido, alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} , y alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} sustituido.

En ciertas realizaciones, cada R^8 deriva de un monoisocianato alifático etilénicamente insaturado, un monoisocianato alicíclico que etilénicamente insaturado, y en ciertas realizaciones, un monoisocianato aromático etilénicamente insaturado. En ciertas realizaciones, el monoisocianato aromático etilénicamente insaturado es metacrilato de 2-isocianatoetilo.

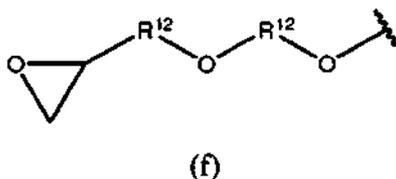
En ciertas realizaciones de la Fórmula (b) y Fórmula (d), cada R^9 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-4} , alcanodiilo C_{2-3} , y en ciertas realizaciones se selecciona entre etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, propano-1,2-diilo, y propano-1,1-diilo. En ciertas realizaciones de la Fórmula (b) y Fórmula (d), cada R^7 se selecciona independientemente entre etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo.

En ciertas realizaciones de la Fórmula (b), Fórmula (c), Fórmula (d), y Fórmula (e), cada R^{10} se selecciona independientemente entre hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, y n-propilo.

En ciertas realizaciones de la Fórmula (e), cada R^{11} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} , arenodiilo C_{6-12} , arenodiilo C_{6-12} sustituido, cicloalcanodiilo C_{3-12} , cicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, alcanoarenodiilo C_{7-18} , alcanoarenodiilo C_{7-18} sustituido, alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} , y alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} sustituido. En ciertas realizaciones de la Fórmula (e), cada R^{11} es igual y se selecciona entre metano-diilo, etano-1,2-diilo, y propano-1,2-diilo. En ciertas realizaciones de la Fórmula (e), cada R^{11} es alcanodiilo C_{2-5} , alcanodiilo C_{2-4} , alcanodiilo C_{2-3} , y en ciertas realizaciones, etano-1,2-diilo.

En ciertas realizaciones de la Fórmula (11) y Fórmula (12), R^7 y $R^{7'}$ comprenden un grupo epoxi terminal y $R^{7'}$ deriva de un compuesto que comprende un grupo alcoxi terminal y un grupo que es reactivo con un grupo hidroxilo. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, $R^{7'}$ deriva de un compuesto seleccionado entre epoxi alcohol C_{1-6} , epoxi haloalcano C_{1-6} , y una combinación de los mismos. Algunos ejemplos de alcohol C_{1-6} epóxidos adecuados incluyen oxiran-2-ol, oxiran-2-ilmetanol, y 2-(oxiran-2-il)etanol. Algunos ejemplos de epoxi haloalcanos C_{1-6} adecuados incluyen, por ejemplo, 2-(clorometil)oxirano y 2-(2-cloroetil)oxirano.

En ciertas realizaciones de un polímero de Fórmula (11) y Fórmula (12), cada R^7 es un grupo que comprende un grupo terminado en epoxi tal como un grupo de Fórmula (f):



donde cada R^{12} es independientemente alcanodiilo C_{1-6} .

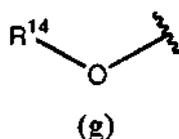
En ciertas realizaciones de la Fórmula (f), cada R^{12} se selecciona independientemente entre metanodiilo, etano-1,2-diilo, y propano-1,3-diilo. En ciertas realizaciones, cada R^{12} es igual y se selecciona entre metanodiilo, etano-1,2-diilo, y propano-1,3-diilo.

En ciertas realizaciones de la Fórmula (11) y Fórmula (12), R^7 y $R^{7'}$ comprenden un grupo isocianato terminal y $R^{7'}$ deriva de un compuesto que comprende un grupo isocianato terminal y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo de los poliformal polioles de Fórmula (6) o Fórmula (7). En ciertas realizaciones, $R^{7'}$ deriva de un diisocianato.

Se puede formar un poliformal terminado en isocianato de Fórmula (11) y Fórmula (12) por reacción de un diisocianato con un poliformal polioliol. En ciertas realizaciones, la proporción molar del diisocianato con respecto al poliformal polioliol es mayor de 2 a 1, mayor de 2,3 a 1, mayor de 2,6 a 1, y en ciertas realizaciones, mayor de 3 a 1.

Algunos ejemplos de diisocianatos adecuados incluyen, por ejemplo, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,6-tolueno (2,6-TDI), diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI, 1,5-diisocianatonaftaleno, óxido de 4,4'-diisocianato de difenilo, diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (4,4-MDI), diisocianato de 2,4'-metilendifenilo (2,4-MDI), 2,2'-diisocianatodifenilmetano (2,2-MDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, 1-[(2,4-diisocianatofenil)metil]-3-isocianato-2-metilbenceno, diisocianato de 2,4,6-triisopropil-m-fenileno, y diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (H_{12} MDI). En el presente documento se desvelan otros ejemplos de diisocianatos adecuados.

En ciertas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (11) y Fórmula (12), cada R^7 se selecciona entre un grupo terminado en isocianato de Fórmula (g):



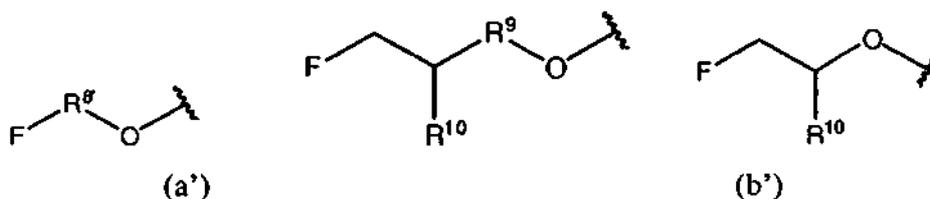
donde cada R^{14} es un grupo derivado de un diisocianato.

En ciertas realizaciones de la Fórmula (g), cada R^{14} es un grupo derivado de TDI, Isonate™ 143L (diisocianato de difenilmetano modificado con policarbodiimida), Desmodur® N3400 (1,3-diazetidina-2,4-diona, 1,3-bis(6-isocianatohexil)-), Desmodur® I (diisocianato de isofozona, IPDI), o Desmodur® W (H₁₂MDI). En ciertas realizaciones, R^{14} puede derivar de cualquier diisocianato adecuado incluyendo cualquiera de los diisocianatos que se desvelan en el presente documento.

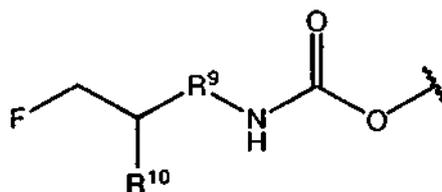
Los polímeros que contienen azufre con modificación terminal de Fórmula (11) y Fórmula (12) se pueden hacer reaccionar con una poliamina de Fórmula (1) para proporcionar un aducto terminado en amina flexible de Fórmula (4) y Fórmula (5).

En ciertas realizaciones, R^5 es $-O-R^5-F$ en la que $-R^5$ es un resto derivado de un compuesto que comprende un grupo que es reactivo con un grupo hidroxilo y un grupo terminal que es reactivo con un grupo amina. Algunos grupos que son reactivos con grupos hidroxilo incluyen, por ejemplo, grupos isocianato, grupos epoxi, grupos hidroxilo, y grupos etilénicamente insaturados. Algunos grupos que son reactivos con grupos amina incluyen, por ejemplo, grupos etilénicamente insaturados, grupos epoxi, y grupos isocianato. Algunos compuestos que comprenden un grupo que es reactivo con un grupo hidroxilo y un grupo terminal que es reactivo con un grupo amina incluyen, por ejemplo, monoisocianatos etilénicamente insaturados, alcoholes etilénicamente insaturados, epoxi alcanos, epoxi haloalcanos, y diisocianatos. En ciertas realizaciones, R^5 deriva de la reacción de un compuesto que comprende un grupo que es reactivo con un grupo hidroxilo de un poliol de Fórmula (6) o Fórmula (7) y un grupo terminal que es reactivo con un grupo amina de una poliamina de Fórmula (1). Dicho de otro modo, R^5 es un resto derivado de la reacción de R^7 con una poliamina flexible de Fórmula (1), y R^5 es un grupo derivado de la reacción de R^7 con una poliamina flexible de Fórmula (1).

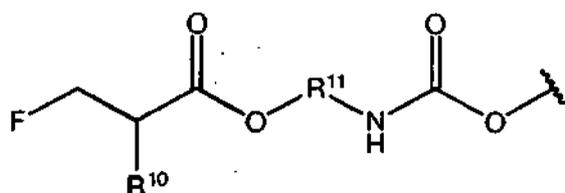
En ciertas realizaciones de un aducto de poliformal terminado en amina de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada R^5 deriva de un grupo etilénicamente insaturado y se selecciona independientemente entre un grupo de Fórmula (a'), Fórmula (b'), Fórmula (c'), Fórmula (d'), y Fórmula (e'):



(c')



30 y



(d')

(e')

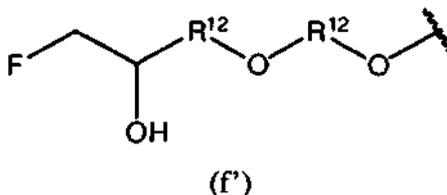
donde cada R^8 es un resto derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado; cada R^9 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆ y heteroalcanodiilo C₂₋₆; cada R^{10} se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, y fenilo; y cada R^{11} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, heteroalcanodiilo C₂₋₆, arenodiilo C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, heteroarenodiilo C₆₋₁₂, heteroarenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, alcanoarendiilo C₇₋₁₈, heteroalcanoarendiilo C₇₋₁₈ sustituido, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈, y

35

alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ sustituido.

En ciertas realizaciones de un aducto de poliformal terminado en amina de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada R⁵ deriva de un grupo terminado en epoxi y es un grupo de Fórmula (f):

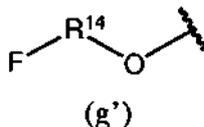
5



donde cada R¹² es independientemente alcanodiilo C₁₋₆.

- 10 En ciertas realizaciones de la Fórmula (f'), cada R¹² se selecciona independientemente entre metanodiilo, etano-1,2-diilo, y propano-1,3-diilo. En ciertas realizaciones, cada R¹² es igual y se selecciona entre metanodiilo, etano-1,2-diilo, y propano-1,3-diilo.

- 15 En ciertas realizaciones de un aducto que contiene azufre terminado en amina de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada R⁵ deriva de la reacción de un grupo terminado en isocianato y una poliamina de Fórmula (1) y es un grupo de Fórmula (g'):



- 20 donde cada R¹⁴ es un grupo derivado de un diisocianato.

Los polímeros que contienen azufre difuncionales y multifuncionales con modificación terminal proporcionados por la presente divulgación y los precursores de los mismos se pueden preparar mediante diversos métodos conocidos por los expertos en la materia, incluyendo los que se describen en los ejemplos en el presente documento. Por ejemplo, para obtener los polímeros que contienen azufre con modificación terminal de Fórmula (11) y Fórmula (12), se puede hacer reaccionar un polioli que contiene azufre de Fórmula (6) y Fórmula (7) con un compuesto que tiene un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo terminales del polioli y que tiene un grupo terminal apropiado tal como un grupo etilénicamente insaturado, un grupo isocianato, o un grupo epoxi.

30 Por ejemplo, para obtener un polímero que contiene azufre terminado en grupo etilénicamente insaturado activado de Fórmula (11) y Fórmula (12), se puede hacer reaccionar un polímero que contiene azufre de Fórmula (6) y Fórmula (7) con un compuesto que contiene un grupo etilénicamente insaturado activado terminal y un grupo isocianato tal como TMI, metacrilato de 2-isocianatoetilo, o isocianato de alilo, en presencia de un catalizador de dilaurato de dibutilestaño a 76 °C. Como ejemplo adicional, se puede hacer reaccionar un polímero que contiene azufre de Fórmula (6) y Fórmula (7) con un alquenol tal como 3-buten-1-ol y un aldehído tal como formaldehído en presencia de un ácido sulfónico (por ejemplo, 4,7 meq/g H⁺) tal como Amberlyst™ 15 en un disolvente orgánico tal como tolueno para proporcionar un polímero que contiene azufre terminado en grupo etilénicamente insaturado activado de Fórmula (11) y Fórmula (12).

40 Se pueden preparar polímeros que contienen azufre terminados en epoxi de Fórmula (11) y Fórmula (12), por ejemplo, por reacción de un polímero que contiene azufre de Fórmula (6) y Fórmula (7) en presencia de un monoepóxido tal como epoclorohidrina para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en epoxi de Fórmula (11) y Fórmula (12).

45 Se pueden preparar polímeros que contienen azufre terminados en isocianato de Fórmula (11) y Fórmula (12), por ejemplo, por reacción de un polímero que contiene azufre de Fórmula (6) y Fórmula (7) con un diisocianato tal como TDI, Isontate™ 143L (diisocianato de difenilmetano modificado con policarbodiimida), Desmodul® N3400 (1,3-diazetidina-2,4-diona, 1,3-bis(6-isocianatohexil)-), Desmodur® I (diisocianato de isoforona, IPDI), o Desmodur® W (H₁₂MDI) opcionalmente en presencia de un catalizador tal como dilaurato de dibutilestaño a una temperatura de 70 °C a 80 °C. Se pueden usar los polímeros que contienen azufre terminados en isocianato como compuestos intermedios en la síntesis de otros polímeros que contienen azufre con modificación terminal tales como ciertos polímeros que contienen azufre terminados en amina y terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación.

50

La reacción de una poliamina flexible de Fórmula (1) y un polímero de poliformal con modificación terminal de Fórmula (11) y/o (12) proporciona aductos de poliformal terminados en amina flexibles de Fórmula (4) y/o Fórmula (5).

5 En ciertas realizaciones, se pueden preparar aductos de poliformal terminados en amina de Fórmula (4) y/o Fórmula (5), por ejemplo, por reacción de un polímero de poliformal de Fórmula (11) y/o Fórmula (12) que comprende un grupo terminal etilénicamente insaturado activado con una poliamina flexible de Fórmula (1), opcionalmente en presencia de un catalizador tal como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) en un disolvente orgánico para proporcionar el correspondiente aducto de poliformal terminado en amina de Fórmula (4) y Fórmula (5).

10 Alternativamente, se pueden obtener aductos de poliformal terminados en amina de Fórmula (4) y/o Fórmula (5) por reacción de un polímero de poliformal terminado en isocianato de Fórmula (11) y/o Fórmula (12) con una poliamina flexible de Fórmula (1) para proporcionar el correspondiente aducto de poliformal terminado en amina de Fórmula (4) y/o Fórmula (5).

15 El aducto de poliformal terminado en amina de Fórmula (4) y/o Fórmula (5) también se puede obtener por reacción de un polímero de poliformal terminado en epoxi de Fórmula (11) y/o Fórmula (12) con una poliamina de Fórmula (1) para proporcionar el correspondiente aducto de poliformal terminado en amina de Fórmula (4) y/o Fórmula (5).

20 En ciertas realizaciones, los aductos de poliformal terminados en amina proporcionados por la presente divulgación tales como los compuestos de Fórmula (4) y Fórmula (5) son líquidos a temperatura ambiente. Además, en ciertas realizaciones, los aductos de poliformal terminados en amina tienen una viscosidad, para un 100 % de sólidos, de no más de aproximadamente 500 poise (50 Pa.s), tal como de aproximadamente 10 (1 Pa.s) a aproximadamente 300 poise (30 Pa.s) y en ciertas realizaciones de aproximadamente 100 (10 Pa.s) a aproximadamente 200 poise (20 Pa.s), a una temperatura de aproximadamente 25 °C y una presión de aproximadamente 760 mm de Hg (101,33 kPa) determinada de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 usando un viscosímetro de Brookfield CAP 2000. En ciertas realizaciones, T_g (temperatura de transición vítrea) de los aductos de poliformal terminados en amina proporcionados por la presente divulgación no es mayor de aproximadamente -40 °C, y en ciertas realizaciones, no es mayor de aproximadamente -50 °C.

30 En ciertas realizaciones, un aducto de politioéter terminado en amina se selecciona entre un aducto de Fórmula (13), un aducto de Fórmula (14), y una combinación de los mismos:



en las que:

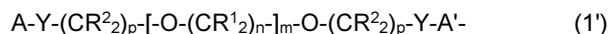
40 cada R¹⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₁₀, oxialcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, y $[-(CHR^{17})_s-X]_q-(CHR^{17})_r-$; en la que

45 cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR-en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 r es un número entero de 2 a 10;

50 cada R¹⁶ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₃₋₂₀ y oxialcanodiilo C₃₋₂₀;
 B representa el núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(V)_z, en el que:

55 z es un número entero de 3 a 6; y
 cada V comprende un grupo que es reactivo con un grupo epoxi; y

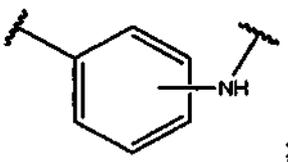
60 cada V' comprende un resto resultante de la reacción de V con un grupo epoxi; y
 cada F es independientemente un grupo terminado en amina de Fórmula (1'):



en la que:

65 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 A es fenilo sustituido con amino;

-A' es



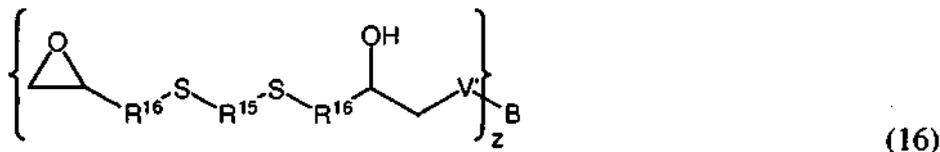
- 5 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

10 En ciertas realizaciones, un aducto de polioéter terminado en amina comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

- (a) un polioéter terminado en epoxi seleccionado entre un polioéter de Fórmula (15), un polioéter de Fórmula (16), y una combinación de los mismos:



15



en las que:

- 20 cada R¹⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₁₀, oxialcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $[-(\text{CHR}^{17})_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^{17})_r\text{-}$; en la que

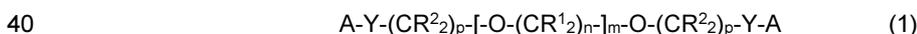
- 25 cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 r es un número entero de 2 a 10; y

- 30 cada R¹⁶ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₃₋₂₀ y oxialcanodiilo C₃₋₂₀;
 B representa el núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(V)_z, en el que:

- 35 z es un número entero de 3 a 6; y
 V comprende un grupo que es reactivo con un grupo epoxi; y

V' comprende un resto resultante de la reacción de V con un grupo epoxi; y

- (b) una poliamina de Fórmula (1):



en la que:

- 45 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;

cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;
 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

5 En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (13), Fórmula (14), Fórmula (15), y Fórmula (16), R¹⁵ deriva de un compuesto, monómero, y/o polímero que tiene al menos dos grupos tiol, tales como, por ejemplo, un ditiol de Fórmula (17):

10 HS-R¹⁵-SH (17)

en la que R¹⁵ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₁₀, oxialcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $-\text{[(CHR}^{17}\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^{17}\text{)}_r\text{-}$; en la que:

15 cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, -NH-, y -NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 20 r es un número entero de 2 a 10.

En ciertas realizaciones de ditiolos de Fórmula (17), cada R¹⁵ es n-alcanodiilo C₂₋₆, tal como, por ejemplo, 1,2-etanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 1,5-pentanoditiol, o 1,6-hexanoditiol.

25 Otros ditiolos adecuados incluyen ditiolos en los que R¹⁵ es alcanodiilo C₃₋₆ ramificado, que tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, metilo o etilo. Algunos ejemplos de ditiolos en los que R¹⁵ es alcanodiilo ramificado incluyen 1,2-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, y 1,3-ditio-3-metilbutano. Otros ditiolos adecuados incluyen aquellos en los que R¹⁵ se selecciona entre cicloalcanodiilo C₆₋₈ y alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, tal como, por ejemplo, dipentenodimercaptano y etilciclohexilditiol (ECHDT).

30 Otros ditiolos adecuados incluyen ditiolos de Fórmula (17) que tienen uno o más sustituyentes de heteroátomo en la cadena principal de carbono, tales como, ditiolos en los que X es un heteroátomo tal como O, S u otro radical de heteroátomo divalente; un grupo amina secundaria o terciaria, es decir, -NR-, donde R es hidrógeno o metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En ciertas realizaciones de ditiolos de Fórmula (17), X es O o S, y R¹⁵ es $-\text{[(CHR}^{17}\text{)}_s\text{-O-]}_q\text{-(CHR}^{17}\text{)}_r\text{-}$ o $-\text{[(CHR}^{17}\text{)}_s\text{-S-]}_q\text{-(CHR}^{17}\text{)}_r\text{-}$. En ciertas realizaciones, los índices s y r son iguales, y, en algunos casos, ambos tienen el valor de 2. Algunos ejemplos de ditiolos de este tipo incluyen sulfuro de dimercaptodietilo (DMDS) (cada uno de s y r es 2; q es 1; X es S); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (cada uno de s, q, y r es 2; X es O); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (cada uno de s y r es 2; q es 1; X es O). En ciertas realizaciones, los ditiolos de Fórmula (17) incluyen tanto sustituyentes de heteroátomo en la cadena principal de carbono como grupos alquilo colgantes, tales como metilo. Tales ditiolos incluyen DMDS sustituido con metilo, tal como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH₂CH₂-SH, HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH₂-SH y DMDS sustituido con dimetilo, tal como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH(CH₃)CH₂-SH y HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH(CH₃)-SH. En ciertas realizaciones, un ditiol de Fórmula (17) incluye dos o más ditiolos diferentes de Fórmula (17).

45 En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (13), Fórmula (14), Fórmula (15), y Fórmula (16), R¹⁵ es n-alcanodiilo C₂₋₆, y un ditiol de Fórmula (17) es, por ejemplo, etano 1,2-ditiol, propano 1,3-ditiol, butano 1,4-ditiol, pentano 1,5-ditiol, o hexano 1,6-ditiol. En ciertas realizaciones, R¹⁵ es alcanodiilo C₃₋₆ ramificado que tiene uno o más grupos colgantes, y un ditiol de Fórmula (17) es, por ejemplo, propano 1,2-ditiol, butano 1,3-ditiol, butano 2,3-ditiol, pentano 1,3-ditiol, o 3-metilbutano-1,3-ditiol. En ciertas realizaciones, R¹⁵ se selecciona entre cicloalcanodiilo C₆₋₈ y alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, y un ditiol de Fórmula (17) es, por ejemplo, dipentilendimercaptano y etilciclohexilenditiol (ECHDT).

Los politioles que tienen la estructura de Fórmula (17) se pueden preparar por reacción de, por ejemplo, un divinil éter o una mezcla de divinil éteres con un exceso de un ditiol o una mezcla de ditiolos. En ciertas realizaciones, n+1 moles de un politiol que tiene la estructura de Fórmula (17) o una mezcla de al menos dos politioles que tienen la estructura de Fórmula (17) se pueden hacer reaccionar con n moles de un polivinil éter que tiene la estructura de Fórmula (26):

60 CH₂=CH-O-[-R²⁵-O-]_b-CH=CH₂ (26)

en la que:

65 cada R²⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $-\text{[(CH}_2\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$; en la que
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;
 cada q es independientemente un número entero de 0 a 5;
 cada r es independientemente un número entero de 2 a 10; y
 cada b es independientemente un número entero de 0 a 10.

5 Los polivinil éteres pueden comprender compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, y en ciertas realizaciones de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, tales como compuestos en los que b es un número entero de 1 a 4. En ciertas realizaciones, b es un número entero de 2 a 4. En ciertas realizaciones, los polivinil éteres comprenden mezclas de polivinil éteres. Tales mezclas se caracterizan por un valor promedio no entero del número de grupos alquilenooxi por molécula. De ese modo, b en la Fórmula (26) también puede tomar valores de números racionales entre 0 y 10,0, en ciertas realizaciones entre 1,0 y 10,0, en ciertas realizaciones entre 1,0 y 4,0, y en ciertas realizaciones entre 2,0 y 4,0.

15 Los monómeros de polivinil éter pueden comprender monómeros de divinil éter, tales como divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE), butanodiol divinil éter (BD-DVE), hexanodiol divinil éter (HD-DVE), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE), trietilenglicol divinil éter, tetraetilenglicol divinil éter, y politetrahidrofuril divinil éter; monómeros de trivinil éter tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de vinil éter tetrafuncionales tales como pentaeritritol tetravinil éter; y las mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, un monómero de polivinil éter puede comprender además uno o más grupos colgantes seleccionados entre grupos alqueno, grupos hidroxilo, grupos alquenoxi, y grupos amina.

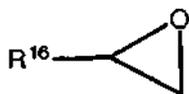
Los politioles que tienen la estructura de Fórmula (17) se pueden preparar por reacción de compuestos que tienen grupos olefínicos, tales como vinilciclohexanodiilo.

25 En ciertas realizaciones, los polivinil éteres en los que R²⁵ es un alcanodiilo C₂₋₆ ramificado se pueden preparar por reacción de un compuesto de polihidroxilo con acetileno. Algunos ejemplos de compuestos de este tipo incluyen compuestos en los que R²⁵ es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo tal como -CH(CH₃)-, por ejemplo, mezclas de Pluriol™ tales como Pluriol™ E-200 divinil éter (BASF Corp.) para las que R²⁵ es etileno y m es 3,8, o un etileno sustituido con alquilo, tal como -CH₂CH(CH₃)-, por ejemplo, las mezclas poliméricas de DPE™ que incluyen DPE™-2 y DPE™-3 (International Specialty Products).

La reacción entre un ditiol y un polivinil éter para preparar un politiol que tiene la estructura de Fórmula (17) se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.912.319.

35 La reacción entre un ditiol y un polivinil éter para preparar un politiol que tiene la estructura de Fórmula (17) puede tener lugar en presencia de un catalizador. El catalizador puede ser un catalizador de radicales libres, un catalizador iónico, o radiación ultravioleta. En ciertas realizaciones, el catalizador no comprende compuestos ácidos o básicos, y no produce compuestos ácidos o básicos tras descomposición. Algunos ejemplos de catalizadores de radicales libres incluyen catalizadores de tipo azoico, tales como Vazo™-57 (Du Pont), Vazo™-64 (Du Pont), Vazo™-67 (Du Pont), V-70™ (Wako Specialty Chemicals), y V-65B™ (Wako Specialty Chemicals). Algunos ejemplos de otros catalizadores de radicales libres adecuados incluyen peróxidos de alquilo, tales como peróxido de t-butilo.

45 R¹⁶ es un grupo de unión divalente, y en ciertas realizaciones se selecciona entre alcanodiilo C₃₋₂₀ y oxialcanodiilo C₃₋₂₀; alcanodiilo C₃₋₁₆ y oxialcanodiilo C₃₋₁₆; alcanodiilo C₃₋₁₂ y oxialcanodiilo C₃₋₁₂; alcanodiilo C₃₋₈ y oxialcanodiilo C₃₋₈; y en ciertas realizaciones, alcanodiilo C₃₋₅ y oxialcanodiilo C₃₋₅. En ciertas realizaciones, R¹⁶ puede derivar de un monoepóxido que tiene la estructura de Fórmula (32):

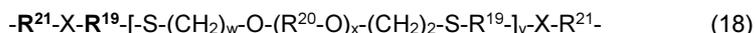


(32)

50 donde R¹⁶ incluye grupos que son reactivos con sulfuros tales como, por ejemplo, grupos olefínicos. Un grupo olefínico se selecciona entre alqueno C₃₋₂₀ y oxialqueno C₃₋₂₀; alqueno C₃₋₁₆ y oxialqueno C₃₋₁₆; alqueno C₃₋₁₂ y oxialqueno C₃₋₁₂; alqueno C₃₋₈ y oxialqueno C₃₋₈; y en ciertas realizaciones, alqueno C₃₋₅ y oxialqueno C₃₋₅. En ciertas realizaciones, los monoepóxidos que tienen la estructura de Fórmula (32) incluyen alil glicidil éter (2-((aliloxi)metil)oxirano), 1,2-epoxi-5-hexeno (2-(but-3-en-1-il)oxirano), 1,2-epoxi-7-octeno (2-(hex-5-en-1-il)oxirano), 1,2-epoxi-9-deceno (2-(oct-7-en-1-il)oxirano), 1,2-epóxido de 4-vinil-1-ciclohexeno (3-vinil-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano), monoepóxido de butadieno (2-viniloxirano), monoepóxido de isopreno, y monoepóxido de limoneno ((4R)-4-isopropil-1-metil-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano).

60 En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (13), Fórmula (14), Fórmula (15), y Fórmula (16), cada R¹⁶ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₃₋₁₀ y oxialcanodiilo C₃₋₁₀; alcanodiilo C₃₋₈ y oxialcanodiilo C₃₋₈; alcanodiilo C₃₋₆ y oxialcanodiilo C₃₋₆; y en ciertas realizaciones, alcanodiilo C₃₋₄ y oxialcanodiilo C₃₋₄.

En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (13), Fórmula (14), Fórmula (15), y Fórmula (16), $-R^{16}-S-R^{15}-S-R^{16}-$ tiene la estructura de Fórmula (18):



5 en la que:

10 cada R^{19} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-10} , oxialcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} , y $[-(CHR^{17})_s-X]_q-(CHR^{17})_r$; en la que

15 cada R^{17} se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
cada X se selecciona independientemente entre O, S, $-NH-$, y $-NR-$ en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5; y
r es un número entero de 2 a 10;

20 cada w es independientemente un número entero de 2 a 6;

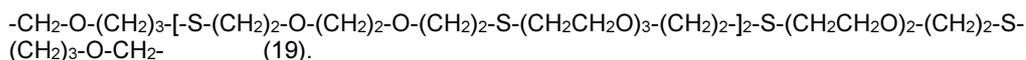
x es un número entero de 0 a 50;

y es un número entero de 1 a 60;

cada R^{20} y R^{21} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{3-20} y oxialcanodiilo C_{3-20} .

Otras realizaciones de $-R^{16}-S-R^{15}-S-R^{16}-$ se desvelan en las Patentes de Estados Unidos n.º 7.879.955 y 7.622.548.

25 En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (13), Fórmula (14), Fórmula (15), y Fórmula (16), cada $-R^{16}-S-R^{15}-S-R^{16}-$ tiene la estructura de Fórmula (19):



30 En ciertas realizaciones de aductos de politioéter de Fórmula (13) y Fórmula (14), cada R^1 es hidrógeno y cada R^2 es hidrógeno.

35 En ciertas realizaciones de aductos de politioéter de Fórmula (13) y Fórmula (14), m se selecciona entre 0 y 1.

En ciertas realizaciones de aductos de politioéter de Fórmula (13) y Fórmula (14), cada n es 1, cada n es 2, cada n es 3, y en ciertas realizaciones, cada n es 4.

40 En ciertas realizaciones de aductos de politioéter de Fórmula (13) y Fórmula (14), cada p es 1, cada p es 2, cada p es 3, y en ciertas realizaciones, cada p es 4.

En ciertas realizaciones de aductos de politioéter de Fórmula (13) y Fórmula (14), cada Y es O.

45 En ciertas realizaciones de aductos de politioéter de Fórmula (13) y Fórmula (14), cada Y es S.

En ciertas realizaciones de aductos de politioéter de Fórmula (13) y Fórmula (14), cada A es igual.

50 En ciertas realizaciones de aductos de politioéter de Fórmula (13) y Fórmula (14), cada A se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo.

En ciertas realizaciones de aductos de politioéter de Fórmula (14) y Fórmula (16), z es 3, z es 4, z es 5, y en ciertas realizaciones, z es 6.

55 En ciertas realizaciones de aductos de politioéter de Fórmula (13), y Fórmula (14), cada R^1 y R^2 es hidrógeno; m es 0; p es 2; cada Y es O; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo. En ciertas realizaciones de aductos de politioéter de Fórmula (13) y Fórmula (14), cada R^1 y R^2 es hidrógeno; m es 1; n es 1; p es 2; cada Y es O; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo. En ciertas realizaciones de aductos de politioéter de Fórmula (13) y Fórmula (14), cada R^1 y R^2 es hidrógeno; m es 0; p es 2; cada Y es S; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo. En ciertas realizaciones de una poliamina de aductos de politioéter de Fórmula (13) y Fórmula (14), cada R^1 y R^2 es hidrógeno; m es 1; n es 1; p es 2; cada Y es S; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo.

65 En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (14) y Fórmula (16), un agente de polifuncionalización z-valente $B(V)_z$, se puede seleccionar entre, por ejemplo, un ácido carboxílico multifuncional tal como ácido trimelítico (hidrato de 5-acetilisobenzofuran-1,3-diona) y ácido tricarbálico (ácido propano-1,2,3-tricarboxílico), politioles tales como los

que se describen en las Patentes de Estados Unidos n.º 4.366.307, 4.609.762, y 5.225.472, y triaminas tales como dietilentriamina (N-(2-aminoetil)etano-1,2-diamina) y trietilentetramina (N,N-(etano-1,2-diil)bis(etano-1,2-diamina)).

5 En ciertas realizaciones de aductos de polioéter de Fórmula (14) y Fórmula (16), el agente de polifuncionalización z-valente V comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo epoxi, tal como un grupo amina, un grupo isocianato, un grupo ácido, un grupo anhídrido, y un grupo tiol.

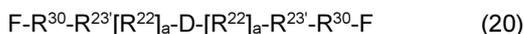
10 En ciertas realizaciones de aductos de polioéter de Fórmula (14) y Fórmula (16), cada V' deriva de un grupo que tiene un grupo amina terminal seleccionado entre un grupo amina, un grupo isocianato, un grupo ácido, un grupo anhídrido, y un grupo tiol.

15 En ciertas realizaciones de una reacción de epoxi para formar un aducto de polioéter terminado en amina flexible, la poliamina flexible difuncional de Fórmula (1) se selecciona entre 2,2'-(2,2'-metileno-bis(oxi)bis(etano-2,1-diil)bis(sulfanodiil)dianilina, 4,4'-(2,2'-metileno-bis(oxi)bis(etano-2,1-diil)bis(oxi)dianilina, 4,4'-(2,2'-metileno-bis(oxi)bis(etano-2,1-diil)bis(sulfanodiil)dianilina, y 2,2'-(etano-1,2-diilbis(sulfanodiil)dianilina, 2,2'-metileno-bis(sulfanodiil)dianilina.

20 Se desvelan polioéteres terminados en epoxi de Fórmula (15) y Fórmula (16) y métodos para sintetizar tales polioéteres en las Patentes de Estados Unidos n.º 7.879.955 y 7.622.548.

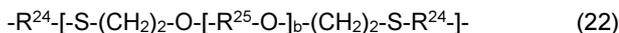
25 En ciertas realizaciones, un aducto de polioéter terminado en amina comprende además los productos de reacción de reactivos que comprenden el reactivo (c) un catalizador de ácido carboxílico. En ciertas realizaciones, el catalizador de ácido carboxílico es ácido salicílico. Es difícil conseguir que ciertas reacciones de polioéteres terminados en tiol tales como ciertos polioéteres terminados en tiol desvelados en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.879.955 con aminas que incluyen poliaminas se completen al 100 %. A causa de los materiales sin reaccionar, tales sistemas pueden tener una vida útil corta, requerir un equipo de mezcla especial, y pueden ser relativamente duros cuando se curan. Tales sistemas también tienen la desventaja de que no se pueden encontrar enumerados en la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos. Se ha descubierto que la reacción de ciertos polioéteres terminados en tiol desvelados en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.879.955 con aminas y poliaminas se pueden completar al 100 % o casi al 100 % usando catalizadores de ácido carboxílico tales como ácido salicílico.

35 En ciertas realizaciones, un aducto de polioéter terminado en amina se selecciona entre un aducto de Fórmula (20), un aducto Fórmula (21), y una combinación de los mismos:



40 en las que:

D tiene la estructura de Fórmula (22);



45 en la que:

50 cada R²⁴ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, -[(CH₂)_s-X-]_q-(CH₂)_r y -[(CH₂)_s-X-]_q-(CH₂)_r en las que al menos un grupo -CH₂- está sustituido con un grupo metilo;

55 cada R²⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y -[(CH₂)_s-X-]_q-(CH₂)_r;

60 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

65 cada b es independientemente un número entero de 0 a 10;

cada c es independientemente un número entero de 1 a 60;

cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;

cada q es independientemente un número entero de 0 a 5; y

60 cada r es independientemente un número entero de 2 a 10;

65 cada a se selecciona independientemente entre 0 y 1;

cada R²² es independientemente -S-(CH₂)₂-[O-R²⁵]_b-O-;

cada R^{23'} se selecciona independientemente entre -S- y -S-(CH₂)_{2+d}-O-R^{26'}- cuando a es 0, o entre -(CH₂)₂-S-R^{26'}- cuando a es 1, en la que:

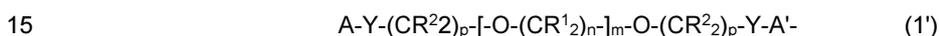
cada d es independientemente un número entero de 0 a 10; y

cada R²⁶ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₆ y alcanodiilo C₁₋₆ sustituido en el que el al menos un sustituyente se selecciona entre -O- y -NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁₋₆;

5 B es un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(R)_z en el que:

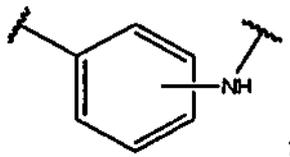
cada R se selecciona independientemente entre un grupo terminal que comprende un grupo que es reactivo con un grupo -SH y un grupo terminal que comprende un grupo que es reactivo con un grupo -CH=CH₂; y z es un número entero de 3 a 6;

10 cada R³⁰ es independientemente un resto seleccionado entre un resto derivado de un diisocianato y un resto derivado de un grupo etilénicamente insaturado; y cada F es independientemente un grupo terminado en amina de Fórmula (1'):



en la que:

20 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 A es fenilo sustituido con amino;
 -A' es

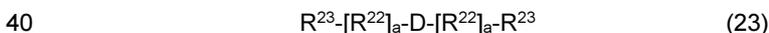


25 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

30 En ciertas realizaciones, un aducto de politioéter terminado en amina proporcionado por la presente divulgación comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

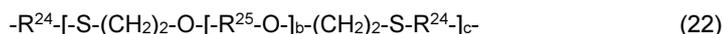
35 (a) un politioéter terminado en isocianato que comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(i) un politioéter seleccionado entre un politioéter de Fórmula (23), un politioéter de Fórmula (24), y una combinación de los mismos:



45 en las que:

D tiene la estructura de Fórmula (22);



50 en la que:

55 cada R²⁴ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, -[(CH₂)_s-X-]_q-(CH₂)_r- y -[(CH₂)_s-X-]_q-(CH₂)_r- en las que al menos un grupo -CH₂- está sustituido con un grupo metilo;
 cada R²⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y -[(CH₂)_s-X-]_q-(CH₂)_r-;
 cada X se selecciona entre -O-, -S- y -NR-, en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 cada b es independientemente un número entero de 0 a 10;
 cada c es independientemente un número entero de 1 a 60;

cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;
 cada q es independientemente un número entero de 0 a 5; y
 cada r es independientemente un número entero de 2 a 10;

5 cada a se selecciona independientemente entre 0 y 1;
 cada R²² es independientemente -S-(CH₂)₂-[O-R²⁵]_b-O-;
 cada R²³ se selecciona independientemente entre -SH y -S-(CH₂)_{2+d}-O-R²⁶ cuando a es 0, o entre -(CH₂)₂-S-R²⁶ cuando a es 1, en las que:

10 cada d es independientemente un número entero de 0 a 10; y
 cada R²⁶ se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₆ y alquilo C₁₋₆ sustituido en el que el al menos un sustituyente se selecciona entre -OH y -NHR en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁₋₆;

15 B es un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(R)_z en el que:

cada R se selecciona independientemente entre un grupo terminal que comprende un grupo que es reactivo con un grupo -SH y un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo -CH=CH₂; y
 20 z es un número entero de 3 a 6; y

(ii) un diisocianato; y

(b) una poliamina de Fórmula (1):

25
$$A-Y-(CR^2)_p-[O-(CR^1)_n]_m-O-(CR^2)_p-Y-A \quad (1)$$

en la que:

30 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;
 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 35 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (20), Fórmula (21), Fórmula (22), y Fórmula (23), a es 0.

40 En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (23) y Fórmula (24), R²³ es -SH.

En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (23) y Fórmula (24), a es 0 y R²³ es -SH.

45 En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (23) y Fórmula (24), donde a es 0 y R²³ es -SH; si b es 1 y R²⁵ es n-butanodiilo, R²⁴ no es etanodiilo o n-propanodiilo; y si b es 1, cada uno de s, q, y r es 2; y R²⁵ es etanodiilo; entonces X no es -O-.

50 En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (23) y Fórmula (24), a es 0; R²³ es -SH; y R²⁶ es -S-(CH₂)₂-O-R²⁶.

En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (23) y Fórmula (24), a es 0; R²³ es -SH; y R²⁶ se selecciona entre etenilo, butanolilo, y aminopropanilo.

55 En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (23) y Fórmula (24), a es 1; R²³ es -(CH₂)₂-S-R²⁶; y R²⁶ es alquilo C₂₋₄ sustituido con -OH.

En ciertas realizaciones de politioéteres de Fórmula (21) y (24), z es 3.

60 En ciertas realizaciones, un politioéter es una combinación de politioéteres de Fórmula (23) y Fórmula (24) que tiene una funcionalidad promedio de aproximadamente 2,05 a 3,00.

En ciertas realizaciones, un aducto de politioéter terminado en amina es una combinación de politioéteres de Fórmula (20) y Fórmula (21) que tiene una funcionalidad promedio de aproximadamente 2,05 a 3,00.

65 En ciertas realizaciones de politioéteres terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), cada R¹ es hidrógeno y cada R² es hidrógeno.

En ciertas realizaciones de polioéteres terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), m se selecciona entre 0 y 1.

5 En ciertas realizaciones de polioéteres terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), cada n es 1, cada n es 2, cada n es 3, y en ciertas realizaciones, cada n es 4.

En ciertas realizaciones de polioéteres terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), cada p es 1, cada p es 2, cada p es 3, y en ciertas realizaciones, cada p es 4.

10 En ciertas realizaciones de polioéteres terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), cada Y es O.

En ciertas realizaciones de polioéteres terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), cada Y es S.

15 En ciertas realizaciones de polioéteres terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), cada A es igual.

En ciertas realizaciones de polioéteres terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), cada A se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo.

20 En ciertas realizaciones de aductos de polioéter terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), cada R¹ y R² es hidrógeno; m es 0; p es 2; cada Y es O; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo. En ciertas realizaciones de polioéteres terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), cada R¹ y R² es hidrógeno; m es 1; n es 1; p es 2; cada Y es O; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo. En ciertas realizaciones de polioéteres terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), cada R¹ y R² es hidrógeno; m es 0; p es 2; cada Y es S; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo. En ciertas realizaciones de polioéteres terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), cada R¹ y R² es hidrógeno; m es 1; n es 1; p es 2; cada Y es S; y cada A es igual y se selecciona entre 2-aminofenilo, 3-aminofenilo, y 4-aminofenilo.

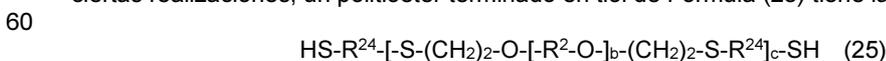
30 En ciertas realizaciones de aductos de polioéter terminados en amina de Fórmula (20) y Fórmula (21), cada R³⁰ es un resto derivado de un diisocianato cicloalifático tal como diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (H₁₂MDI) o diisocianato de isoforona.

35 Algunos ejemplos de agentes de polifuncionalización B(R)_z adecuados incluyen agentes de trifuncionalización, es decir, compuestos en los que z es 3. En ciertas realizaciones, un agente de trifuncionalización se selecciona entre cianurato de trialilo (TAC), que es reactivo con grupos tiol terminales, tales como 1,2,3-propanotriol, que es reactivo con grupos alilo o grupos vinil éter terminales. También se pueden emplear agentes de polifuncionalización que tienen funcionalidad mixta, es decir, agentes que incluyen restos (por lo general restos distintos) que reaccionan con grupos tanto tiol como vinilo.

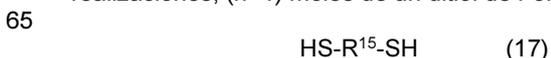
40 Otros agentes de polifuncionalización útiles incluyen trimetilolpropano trivinil éter, y los polioles que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.366.307, el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.609.762 y el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.225.472. También se pueden usar combinaciones de agentes de polifuncionalización que tienen grupos terminales iguales tales como grupos tiol o grupos alilo.

45 Los agentes de polifuncionalización que tienen más de tres restos reactivos (es decir, z > 3) permiten polioéteres en estrella y polioéteres hiperramificados. Por ejemplo, dos moles de TAC pueden reaccionar con un mol de un ditiol para proporcionar un material que tiene una funcionalidad promedio de 4. Este material se puede hacer reaccionar a continuación con un divinil éter y un ditiol para producir un polímero, que a su vez se puede mezclar con un agente de trifuncionalización para proporcionar una mezcla de polímero que tiene una funcionalidad promedio entre 3 y 4. Los polioéteres que se han descrito anteriormente pueden tener un amplio intervalo de funcionalidad promedio. Por ejemplo, los agentes de trifuncionalización proporcionan funcionalidades promedio de aproximadamente 2,05 a aproximadamente 3,0, o en ciertas realizaciones, de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 2,6. Se pueden conseguir intervalos más amplios de funcionalidad promedio usando agentes de polifuncionalización tetrafuncionales o de funcionalidad superior. La funcionalidad también se verá afectada por factores tales como la estequiometría, como conocen los expertos en la materia.

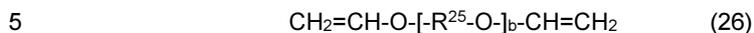
50 En ciertas realizaciones, los polioéteres de Fórmula (23) y Fórmula (24) son polioéteres terminados en tiol. En ciertas realizaciones, un polioéter terminado en tiol de Fórmula (23) tiene la estructura de Fórmula (25):



Los polioéteres de Fórmula (23) y Fórmula (24) se pueden preparar mediante diversos métodos. En ciertas realizaciones, (n+1) moles de un ditiol de Fórmula (17):



o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes de Fórmula (17) se pueden hacer reaccionar con n moles de un divinil éter de Fórmula (26):



o una combinación de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (26), en presencia de un catalizador. En la Fórmula (26), R^{25} y b se definen como en la Fórmula (22). Este método proporciona un politioéter difuncional terminado en tiol sin proteger.

10 Los compuestos de Fórmula (17) son compuestos de ditiol. En ciertas realizaciones de ditioles de Fórmula (17), R^{15} es n-alcanodiilo C_{2-6} , tal como 1,2-etanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 1,5-pentanoditiol, y 1,6-hexanoditiol.

15 En ciertas realizaciones, R^{15} es un grupo alcanodiilo C_{3-6} ramificado, que tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, metilo o etilo. En ciertas realizaciones, R^{15} se selecciona entre 1,2-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, y 1,3-ditio-3-metilbutano. En ciertas realizaciones, R^{15} se selecciona entre cicloalcanodiilo C_{6-8} y alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , tal como, por ejemplo, dipentenodimercaptano y etilciclohexilditiol (ECHDT).

20 En ciertas realizaciones, los ditioles de Fórmula (17) uno o más sustituyentes de heteroátomo en la cadena principal de carbono, es decir, ditioles en los que X es un heteroátomo tal como O, S u otro radical de heteroátomo divalente; un grupo amina secundaria o terciaria tal como -NR-, donde R es hidrógeno o metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En ciertas realizaciones, X es O o S, y de ese modo R^{15} es $-\text{[(CH}_2\text{)}_s\text{-O]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ o $-\text{[(CH}_2\text{)}_s\text{-S]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$. En ciertas realizaciones, s y r son iguales, y en ciertas realizaciones, cada uno de s y r es 2. En ciertas realizaciones, un ditiol de Fórmula (17) se selecciona entre sulfuro de dimercaptodietilo (DMDS) (cada uno de p y r es 2; q es 1; X es S); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (cada uno de p, q, y r es 2; X es O); y 1,5-ditia-3-oxapentano. En ciertas realizaciones, los ditioles de Fórmula (17) incluyen tanto sustituyentes de heteroátomo en la cadena principal de carbono como grupos alquilo colgantes tales como metilo. Tales compuestos incluyen DMDS sustituido con metilo, tal como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH₂CH₂-SH y HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH₂-SH, y DMDS sustituido con dimetilo tal como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH(CH₃)CH₂-SH y HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH(CH₃)-SH.

También se pueden emplear dos o más ditioles diferentes de Fórmula (17) en la preparación de los politioéteres de Fórmula (23 y Fórmula (24).

35 Los compuestos de Fórmula (26) son divinil éteres. Se puede usar divinil éter en sí mismo (m es 0). En ciertas realizaciones, los divinil éteres incluyen los compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, y en ciertas realizaciones, de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo (es decir, los compuestos en los que b es un número entero de 1 a 4). En ciertas realizaciones de divinil éteres de Fórmula (26), b es un número entero de 2 a 4. En ciertas realizaciones, los divinil éteres de Fórmula (26) están disponibles en el mercado como mezclas de divinil éteres. Tales mezclas se caracterizan por un valor promedio no entero para el número de unidades alcoxi por molécula. De ese modo, en la Fórmula (26) b también puede tomar valores racionales no enteros entre 0 y 10, tales como entre 1 y 10, muy preferentemente entre 1 y 4, y en ciertas realizaciones, entre 2 y 4.

45 Algunos ejemplos de divinil éteres adecuados incluyen los compuestos en los que R^{25} es n-alcanodiilo C_{2-6} o alcanodiilo C_{2-6} ramificado. Algunos ejemplos de divinil éteres de este tipo incluyen etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R^{25} es etanodiilo, b es 1); butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R^{25} es butanodiilo, b es 1); hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R^{25} es hexanodiilo, b es 1); dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R^{25} es etanodiilo, b es 2); trietilenglicol divinil éter (R^{25} es etanodiilo, b es 3); y tetraetilenglicol divinil éter (R^{25} es etanodiilo, b es 4). Algunas mezclas de divinil éteres útiles incluyen las mezclas de tipo Pluriol™ tales como Pluriol™ E-200 divinil éter (BASF), para la que R^{25} es etilo y b es 3,8, así como las mezclas poliméricas DPE tales como DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products, Wayne, NJ). En ciertas realizaciones, un divinil éter de Fórmula (26) se selecciona entre DEG-DVE y Pluriol™ E-200.

50 Algunos divinil éteres adecuados en los que R^{25} es alcanodiilo C_{2-6} ramificado se pueden preparar por reacción de un compuesto de polihidroxilo con acetileno. Algunos ejemplos del divinil éteres de este tipo incluyen los compuestos en los que R^{25} es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo tal como -CH(CH₃)- o un etanodiilo sustituido con alquilo tal como -CH₂CH(CH₃)-.

Otros divinil éteres adecuados incluyen los compuestos en los que R^{25} es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, que tienen por ejemplo un promedio de aproximadamente 3 unidades de monómero.

60 Se pueden usar dos o más divinil éteres de Fórmula (26) en el método anterior. De ese modo, en ciertas realizaciones, se pueden usar dos compuestos de Fórmula (17) y un compuesto de Fórmula (26), un compuesto de Fórmula (17) y dos compuestos de Fórmula (26), dos compuestos de Fórmula (17) y de Fórmula (26), y más de dos compuestos de una o ambas fórmulas, para producir diversos politioéteres proporcionados por la presente divulgación.

65 La reacción entre los compuestos de Fórmula (17) y Fórmula (26) se puede catalizar con un catalizador de radicales

libres. Algunos ejemplos de catalizadores de radicales libres adecuados incluyen compuestos azoicos, por ejemplo compuestos de azobisnitrilo tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y generadores de radicales libres y similares. La reacción también se puede ver afectada por irradiación con luz ultravioleta, con o sin un resto de fotoiniciación catiónico. También se pueden emplear métodos de catálisis iónica, usando bases inorgánicas u orgánicas, tales como trietilamina.

Un diisocianato usado en la síntesis de politioéteres terminados en amina puede ser un diisocianato alifático, un diisocianato alicíclico, un diisocianato aromático, o una combinación de cualquiera de los anteriores, como se desvela en el presente documento. En ciertas realizaciones, R³⁰ deriva de un diisocianato cicloalifático tal como diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (H₁₂MDI), diisocianato de isoforona, o una combinación de los mismos.

En ciertas realizaciones, un aducto de politioéter terminado en amina proporcionado por la presente divulgación comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un aducto de politioéter terminado en isocianato que comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

(i) un ditiol de Fórmula (17):



en la que:

R¹⁵ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $-\text{[(CHR}^{17}\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CHR}^{17}\text{)}_r\text{-}$; en las que:

cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;

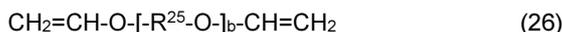
cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10.

(ii) un divinil éter de Fórmula (26):



en la que:

cada R²⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $-\text{[(CH}_2\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$; en la que

cada X se selecciona entre -O-, -S- y -NR-, en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;

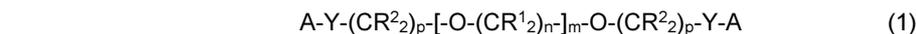
cada q es independientemente un número entero de 0 a 5; y

cada r es independientemente un número entero de 2 a 10; y

cada b es independientemente un número entero de 0 a 10; y

(iii) un diisocianato; y

(b) una poliamina de Fórmula (1):



en la que:

m es un número entero de 0 a 4;

cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;

cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;

cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;

cada Y se selecciona independientemente entre O y S;

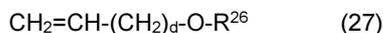
cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y

cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

En ciertas realizaciones, el aducto de politioéter terminado en tiol (a) comprende el producto de reacción de reactivos

que comprenden además B(R)_z, en la que B es un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(R)_z; cada R comprende un grupo que es reactivo con un grupo -SH terminal o un grupo que es reactivo con un grupo -CH=CH₂ terminal; y z se selecciona independientemente entre un número entero de 3 a 6.

- 5 En ciertas realizaciones, un aducto de politioéter terminado en isocianato (a) comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden además un alquil ω-alqueniil éter de Fórmula (27):



- 10 en la que d es un número entero de 0 a 10; y R²⁶ se selecciona entre alquilo C₁₋₆ y alquilo C₁₋₆ sustituido en el que los uno o más sustituyentes se seleccionan entre -OH y -NHR en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁₋₆.

- 15 Los éteres de Fórmula (27) son alquil ω-alqueniil éteres (éteres que tienen un grupo etilénicamente insaturado terminal), que pueden reaccionar con grupos tiol terminales para proteger un polímero de politioéter.

- Por ejemplo, se pueden preparar análogos protegidos de politioéteres terminados en tiol de Fórmula (23) y Fórmula (24) por reacción de (n+1) moles de un ditiol de Fórmula (17) o una mezcla de al menos dos ditiolos diferentes de Fórmula (17), (n) moles de un divinil éter de Fórmula (26) o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (26), y de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 moles de un vinil éter con funcionalidad hidroxilo de Fórmula (27), o una mezcla de dos vinil éteres con funcionalidad hidroxilo diferentes de Fórmula (27), en presencia de un catalizador apropiado.

- 20 En ciertas realizaciones, un alquil ω-alqueniil éter de Fórmula (27), es un vinil éter con funcionalidad hidroxilo. En ciertas realizaciones, el vinil éter con funcionalidad hidroxilo es 4-hidroxibutil vinil éter.

- En ciertas realizaciones de éteres de Fórmula (27), d es un número entero de 0 a 10, un número entero de 0 a 6, y en ciertas realizaciones, un número entero de 0 a 4. Ciertos ejemplos de éteres de Fórmula (27) incluyen monovinil éteres (d es 0), tales como amino e hidroxialquil vinil éteres, que incluyen 3-aminopropil vinil éter y 4-hidroxibutil vinil éter (butanodiol monovinil éter), así como alquil vinil éteres sin sustituir tales como etil vinil éter. En ciertas realizaciones, los éteres de Fórmula (27) incluyen alil éteres (d es 1), tales como 4-aminobutil alil éter y 3-hidroxipropil alil éter.

- 30 El uso de 2 equivalentes molares de éteres de Fórmula (27) proporciona polímeros completamente protegidos, mientras que el uso de cantidades menores da como resultado polímeros parcialmente protegidos.

- En ciertas realizaciones, se hacen reaccionar (n) moles de un ditiol de Fórmula (17), o una mezcla de al menos dos ditiolos diferentes de Fórmula (17), con (n+1) moles de un divinil éter de Fórmula (26), o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (26), en presencia de un catalizador apropiado. Este método proporciona politioéteres difuncionales terminados en vinilo sin proteger.

- 40 Los análogos protegidos de los politioéteres terminados en vinilo anteriores se pueden preparar por reacción de (n+1) moles de un divinil éter de Fórmula (26) o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (26), (n) moles de un ditiol de Fórmula (17) o una mezcla de al menos dos ditiolos diferentes de Fórmula (17), y de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 moles de un monotiol de Fórmula (28):



- 50 en la que R²⁶ se selecciona entre alquilo C₁₋₆ y alquilo C₁₋₆ sustituido en el que los uno o más sustituyentes se seleccionan entre -OH y -NHR en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁₋₆, o una mezcla de dos monotioles diferentes de Fórmula (28), en presencia de un catalizador apropiado.

- Los compuestos de Fórmula (28) son monotioles, que pueden estar sin sustituir o sustituidos con, por ejemplo, grupos hidroxilo o amino. Algunos ejemplos de monotioles de Fórmula (28) incluyen mercaptoalcoholes tales como 3-mercaptopropanol y mercaptoaminas tales como 4-mercaptobutilamina.

- 55 Se pueden preparar análogos polifuncionales de los politioéteres difuncionales anteriores por combinación de uno o más ditiolos de Fórmula (17) y uno o más divinil éteres de Fórmula (26), en cantidades apropiadas, con un agente de polifuncionalización como se ha descrito anteriormente, y hacer reaccionar la mezcla. En ciertas realizaciones, se combinan (n+1) moles de un ditiol o una mezcla de ditiolos de Fórmula (17), (n) moles de un divinil éter o una mezcla de divinil éteres de Fórmula (26), y un agente de polifuncionalización z-valente, para formar una mezcla de reacción. La mezcla se hace reaccionar a continuación en presencia de un catalizador adecuado para proporcionar politioéteres polifuncionales terminados en tiol. Se pueden preparar análogos protegidos de politioéteres multifuncionales al incluir en la mezcla de reacción de aproximadamente 0,05 a aproximadamente (z) moles de uno o más vinil éteres con funcionalidad hidroxilo de Fórmula (27). El uso de (z) moles proporciona polímeros polifuncionales completamente protegidos, mientras que el uso de cantidades menores produce de nuevo polímeros

parcialmente protegidos.

De forma análoga, se combinan (n) moles de un ditiol o una combinación de ditioles de Fórmula (17), (n+1) moles de un divinil éter o una combinación de divinil éteres de Fórmula (26), y un agente de polifuncionalización z-valente, para formar una mezcla de reacción y se hace reaccionar como anteriormente para proporcionar politioéteres polifuncionales terminados en vinilo. Se preparan análogos protegidos de los politioéteres anteriores por inclusión en la mezcla de reacción de uno o más monotioles apropiados de Fórmula (28).

En ciertas realizaciones, los politioéteres de Fórmula (23) y Fórmula (24) se pueden preparar por combinación de al menos un ditiol de Fórmula (17) y al menos un divinil éter de Fórmula (26), opcionalmente junto con uno o más vinil éteres con funcionalidad hidroxilo de Fórmula (27) y/o monotioles de Fórmula (28), y/o un agente de polifuncionalización, seguido de la adición de un catalizador apropiado, y llevando a cabo la reacción a una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 120 °C durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 24 horas. En ciertas realizaciones, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C durante aproximadamente 2 a aproximadamente 6 horas.

En ciertas realizaciones, los aductos de politioéter terminados en amina proporcionados por la presente divulgación comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un aducto de politioéter terminado en isocianato que comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

(i) un ditiol de Fórmula (17):



en la que:

R¹⁵ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $[-(\text{CHR}^{17})_s\text{X}]_q-(\text{CHR}^{17})_r$; en la que:

cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 r es un número entero de 2 a 10;

(ii) un vinil éter con funcionalidad hidroxilo de Fórmula (27):

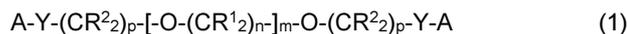


en la que:

d es un número entero de 0 a 10; y
 R²⁶ se selecciona entre alquilo C₁₋₆ y alquilo C₁₋₆ sustituido en el que los uno o más sustituyentes se seleccionan entre -OH y -NHR en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁₋₆; y

(iii) un diisocianato; y

(b) una poliamina de Fórmula (1):



en la que:

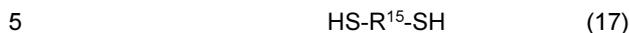
m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;
 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

En ciertas realizaciones, un aducto de politioéter terminado en amina proporcionado por la presente divulgación comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un aducto de politioéter terminado en isocianato que comprende el producto de reacción de reactivos que

comprenden:

(i) un ditiol de Fórmula (17):

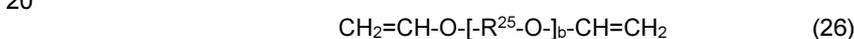


en la que:

10 R^{15} se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} , y $-(\text{CHR}^{17})_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^{17})_r\text{-}$; en la que:

15 cada R^{17} se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 r es un número entero de 2 a 10;

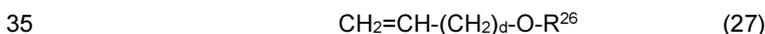
(ii) un divinil éter de Fórmula (26):



en la que:

25 cada R^{25} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} , y $-(\text{CH}_2)_s\text{-X-}]_q\text{-(CH}_2)_r\text{-}$; en la que
 cada X se selecciona entre -O-, -S- y -NR-, en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;
 cada q es independientemente un número entero de 0 a 5; y
 30 cada r es independientemente un número entero de 2 a 10; y cada b es independientemente un número entero de 0 a 10;

(iii) un vinil éter con funcionalidad hidroxilo de Fórmula (27):

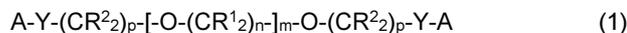


en la que:

40 d es un número entero de 0 a 10; y
 R^{26} se selecciona entre alquilo C_{1-6} y alquilo C_{1-6} sustituido en el que los uno o más sustituyentes se seleccionan entre -OH y -NHR en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ; y

(iv) un diisocianato; y

45 (b) una poliamina de Fórmula (1):



en la que:

50 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;
 55 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R^1 se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C_{1-3} ; y
 cada R^2 se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C_{1-3} .

60 En ciertas realizaciones, un aducto de politioéter terminado en amina proporcionado por la presente divulgación comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un aducto de politioéter terminado en isocianato que comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

65 (i) un ditiol de Fórmula (17):

$$\text{HS-R}^{15}\text{-SH} \quad (17)$$

en la que:

5 R^{15} se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} , y $-[(CHR^{17})_s-X]_q-(CHR^{17})_r-$; en la que:

10 cada R^{17} se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 r es un número entero de 2 a 10;

15 (ii) un divinil éter de Fórmula (26):



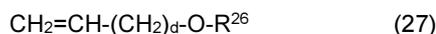
en la que:

20 cada R^{25} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} , y $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$; en la que

25 cada X se selecciona entre -O-, -S- y -NR-, en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;
 cada q es independientemente un número entero de 0 a 5; y
 cada r es independientemente un número entero de 2 a 10; y

cada b es independientemente un número entero de 0 a 10;

30 (iii) un vinil éter con funcionalidad hidroxilo de Fórmula (27):



en la que:

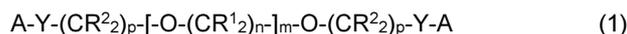
35 d es un número entero de 0 a 10; y
 R^{26} se selecciona entre alquilo C_{1-6} y alquilo C_{1-6} sustituido
 en el que los uno o más sustituyentes se seleccionan entre -OH y -NHR en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;

40 (iv) un agente de polifuncionalización $B(R^8)_z$, en el que:

45 B es un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente $B(R^8)_z$;
 cada R^8 comprende un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo -SH terminal y un grupo que es reactivo con un grupo -CH=CH₂ terminal; y
 z se selecciona independientemente entre un número entero de 3 a 6; y

(v) un diisocianato; y

50 (b) una poliamina de Fórmula (1):



en la que:

55 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;
 60 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R^1 se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C_{1-3} ; y
 cada R^2 se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C_{1-3} .

65 En ciertas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, un aducto de politioéter terminado en amina flexible deriva de Permapol[®] 3.1E o Permapol[®] L5534 (PRC-DeSoto International, Inc., Burbank, CA). Por ejemplo, se puede hacer reaccionar Permapol[®] 3.1E y/o Permapol[®] L5534 con una poliamina flexible de Fórmula (1) para

proporcionar un aducto de politioéter terminado en amina, que incluye una combinación de aductos de politioéter terminados en amina.

5 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden uno o más aductos terminados en amina desvelados en el presente documento y uno o más prepolímeros terminados en isocianato. Un prepolímero terminado en isocianato puede ser un prepolímero de poliformal terminado en isocianato o un prepolímero de politioéter terminado en isocianato.

10 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden (a) un aducto terminado en amina proporcionado por la presente divulgación; y (b) un prepolímero terminado en isocianato.

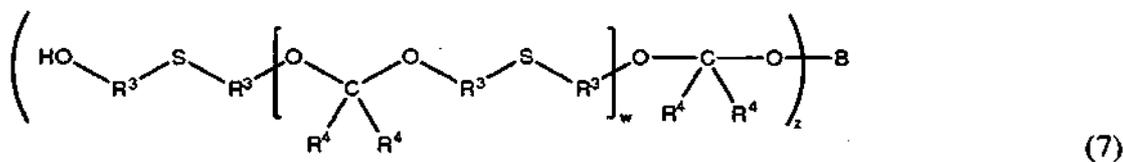
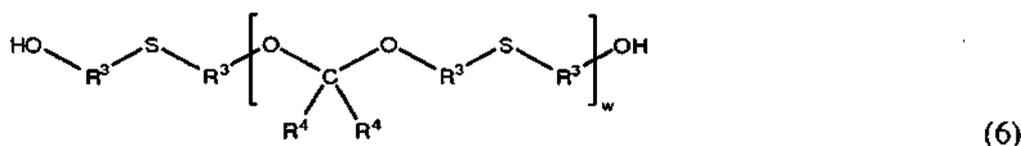
15 En ciertas realizaciones, un prepolímero terminado en isocianato puede basarse o no basarse en un prepolímero de poliformal terminado en isocianato como se desvela en los documentos de Solicitud de Patente de Estados Unidos con números 13/050,988 y 13/051, y el documento de Solicitud Provisional de Estados Unidos n.º 61/453,978, presentado el 18 de marzo de 2011; un prepolímero de politioéter terminado en isocianato como se desvela en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179; un prepolímero de politioéter terminado en isocianato como se desvela en las Patentes de Estados Unidos n.º 7.879.955 y 7.622.548; o una combinación de cualquiera de los anteriores.

20 En ciertas realizaciones, un prepolímero terminado en isocianato comprende un prepolímero de poliformal terminado en isocianato. En ciertas realizaciones, un prepolímero de poliformal terminado en isocianato comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden un poliformal polioliol y un diisocianato.

25 En ciertas realizaciones, un poliformal polioliol se selecciona entre:

- (i) los productos de reacción de reactivos que comprenden un poliformal dioliol; y un reactivo seleccionado entre un aldehído, una cetona, y una combinación de los mismos;
- 30 (ii) los productos de reacción de reactivos que comprenden un poliformal dioliol; un polioliol que contiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula de polioliol; y un reactivo seleccionado entre un aldehído, una cetona, y una combinación de los mismos; y
- (iii) una combinación de (i) y (ii).

35 En ciertas realizaciones, un poliformal polioliol comprende un poliformal polioliol seleccionado entre un poliformal polioliol de Fórmula (6), un poliformal polioliol de Fórmula (7), y una combinación de los mismos:



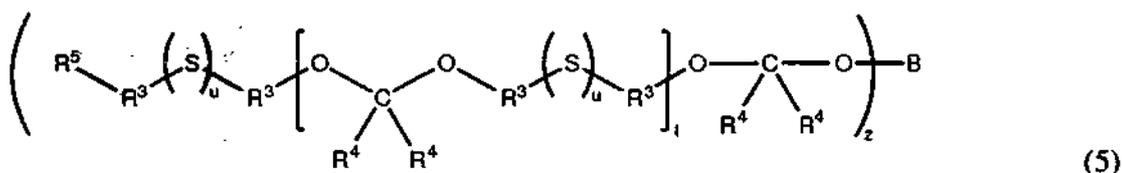
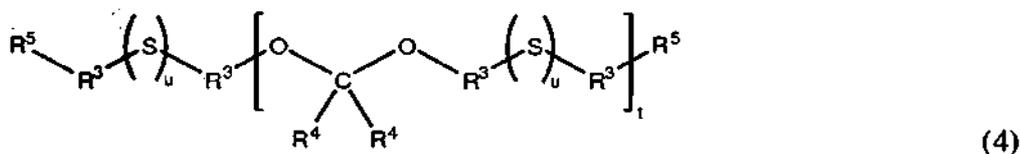
40 en las que:

- 45 cada w se selecciona independientemente entre un número entero de 1 a 50;
- z es un número entero de 3 a 6;
- cada R³ es independientemente alcanodiilo C₂₋₆;
- cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y
- B representa el núcleo de un polioliol precursor z-valente B(OH)_z.

50 En ciertas realizaciones, el poliformal polioliol comprende un poliformal polioliol de Fórmula (6), un poliformal polioliol de Fórmula (7), o una combinación de los mismos, en el que cada R³ es etano-1,2-diilo y cada R⁴ es hidrógeno.

En ciertas realizaciones, un prepolímero de poliformal terminado en isocianato se selecciona entre un prepolímero

de Fórmula (4), un prepolímero de Fórmula (5), y una combinación de los mismos:



5 en la que:

cada t es independientemente un número entero seleccionado de 1 a 50;

cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;

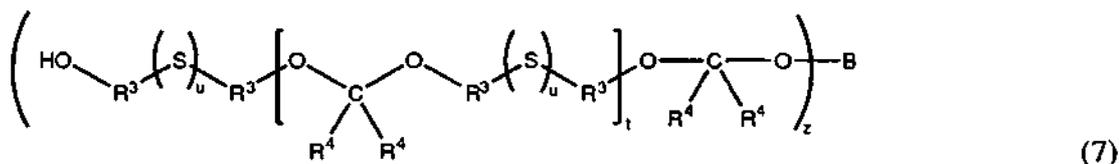
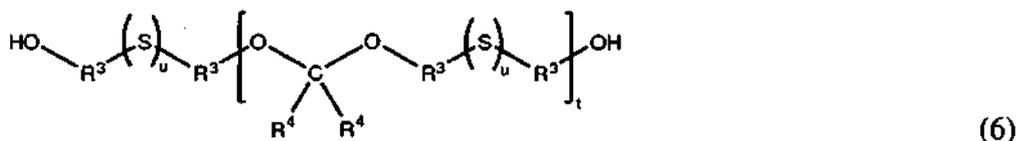
cada R³ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆;

10 cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido;

B representa el núcleo de un poliol z-valente B(OH)_z, en el que z es un número entero de 3 a 6; y cada R⁵ es -OR⁵ en la que R⁵ comprende un grupo terminado en isocianato.

15 En ciertas realizaciones, un prepolímero de poliformal terminado en isocianato comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

20 (a) un polímero que contiene azufre seleccionado entre un polímero de Fórmula (6), Fórmula (7), y una combinación de los mismos:



25 en la que:

cada t es independientemente un número entero seleccionado de 1 a 50;

cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;

cada R³ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y

30 cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y

(b) un compuesto que comprende un grupo isocianato terminal y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo terminales del polímero de Fórmula (6) o Fórmula (7), o una combinación de los mismos.

35 En ciertas realizaciones, un compuesto que comprende un grupo isocianato terminal y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo terminales del polímero de Fórmula (6) o Fórmula (7) se selecciona entre un diisocianato, incluyendo cualquiera de los diisocianatos que se desvelan en el presente documento.

Se puede formar un prepolímero de poliformal terminado en isocianato por reacción de un diisocianato con un poliformal polioliol. En ciertas realizaciones, la proporción molar del diisocianato con respecto al poliformal polioliol es mayor de 2 a 1, mayor de 2,3 a 1, mayor de 2,6 a 1, y en ciertas realizaciones, mayor de 3 a 1.

Se pueden formar prepolímeros de poliformal terminados en isocianato haciendo reaccionar en primer lugar un poliformal polioliol con un diisocianato para formar un aducto de diisocianato-poliformal polioliol. El aducto de polioliol se puede oligomerizar a continuación por reacción con poliformal polioliol y diisocianato adicionales para proporcionar un oligómero de poliformal terminado en isocianato. En ciertas realizaciones, el prepolímero de poliformal-isocianato comprende una combinación de diisocianato sin reaccionar, el aducto de diisocianato-poliformal polioliol 2:1, y el oligómero de poliformal terminado en isocianato. Un ejemplo de una secuencia de reacción que usa poliformal tiodiglicol y H₁₂MDI para formar un prepolímero de poliformal tiodiglicol-isocianato terminado en H₁₂MDI se muestra en la Figura 1, donde w es un número entero de 1 a 50, e y es un número entero de 2 a 15.

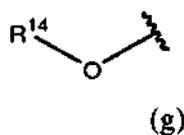
La reacción usada para preparar un poliformal polioliol puede tener lugar en presencia de un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico, ácido sulfónico, o una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, se puede usar un ácido sulfónico. Algunos ejemplos de ácidos sulfónicos incluyen ácidos alquilsulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido *tert*-butanosulfónico, ácido 2-propanosulfónico, y ácido ciclohexilsulfónico; ácidos alquenosulfónicos tales como ácido α -olefinasulfónico, ácido α -olefinasulfónico dimerizado, y ácido 2-hexenosulfónico; ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido para-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, y ácido naftalenosulfónico; y ácidos sulfónicos soportados sobre polímeros tales como los catalizadores de ácido sulfónico Amberlyst™ disponibles en Dow Chemical.

En ciertas realizaciones, un prepolímero de poliformal terminado en isocianato comprende los productos de reacción de un poliformal polioliol y un diisocianato alifático. Algunos ejemplos de diisocianatos alifáticos para la reacción con un poliformal polioliol incluyen, diisocianato de 1,6-hexametileno, 1,5-diisocianato-2-metilpentano, 2,6-diisocianatohexanoato de metilo, bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato de 2,4,4-trimetilhexano, 2,5(6)-bis(isocianatometil)ciclo[2.2.1]heptano, 1,3,3-trimetil-1-(isocianatometil)-5-isocianatociclohexano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, diisocianato de octahidro-4,7-metano-1H-indenodimetilo, y 1,1'-metilenebis(4-isocianatociclohexano), y diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (H₁₂MDI).

En ciertas realizaciones, un prepolímero de poliformal terminado en isocianato comprende los productos de reacción de un poliformal polioliol y un diisocianato alicíclico. Algunos ejemplos de diisocianatos alifáticos alicíclicos adecuados para la reacción con un poliformal polioliol incluyen diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano.

En ciertas realizaciones, un prepolímero de poliformal terminado en isocianato comprende los productos de reacción de un poliformal polioliol y un diisocianato alifático seleccionado entre IPDI, un trímero de HDI, H₁₂MDI, y una combinación de cualquiera de los anteriores. Algunos ejemplos de trímeros de HDI incluyen, por ejemplo, 1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona, 1,3,5-tris(6-isocianatohexilo), Desmodur® N3300, Desmodur® N3368, Desmodur® N3386, Desmodur® N3390, Desmodur® N3600, Desmodur® N3800, Desmodur® XP2731, Desmodur® XP2742, Desmodur® XP2675, y Desmodur® N2714.

En ciertas realizaciones de un prepolímero de poliformal terminado en isocianato de Fórmula (4) y Fórmula (5), cada R⁵ se selecciona independientemente entre un grupo de Fórmula (g):

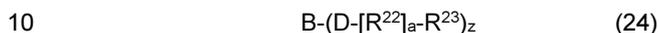
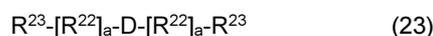


en la que cada R¹⁴ es un grupo derivado de un diisocianato.

En ciertas realizaciones de la Fórmula (g), cada R¹⁴ es un grupo derivado de 2,4-diisocianato-1-metil-benceno (TDI), Isonate™ 143L (diisocianato de difenilmetano modificado con policarbodiimida), Desmodur® N3400 (1,3-diazetidina-2,4-diona, 1,3-bis(6-isocianatohexil)-), Desmodur® I (diisocianato de isoforona, IPDI), o Desmodur® W (H₁₂MDI).

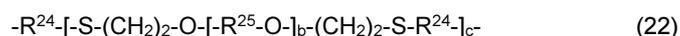
En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un prepolímero de politioéter terminado en isocianato que comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

- 5 (a) un politioéter seleccionado entre un politioéter de Fórmula (23), un politioéter de Fórmula (24), y una combinación de los mismos:



en las que:

15 D tiene la estructura de Fórmula (22);



en la que:

20 cada R^{24} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$ y $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$ en las que al menos un grupo $-CH_2-$ está sustituido con un grupo metilo;

cada R^{25} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} , y $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$;

25 cada X se selecciona independientemente entre $-O-$, $-S-$ y $-NR-$, en la que R se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;

cada b es independientemente un número entero de 0 a 10;

cada c es independientemente un número entero de 1 a 60;

30 cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;

cada q es independientemente un número entero de 0 a 5; y

cada r es independientemente un número entero de 2 a 10;

cada a se selecciona independientemente entre 0 y 1;

35 cada R^{22} es independientemente $-S-(CH_2)_2-[O-R^{25}]_b-O-$;

cada R^{23} se selecciona independientemente entre $-SH$ y $-S-(CH_2)_{2+d}-O-R^{26}$ cuando a es 0, o entre $-(CH_2)_2-S-R^{26}$ cuando a es 1, en las que:

cada d es independientemente un número entero de 0 a 10; y

40 cada R^{26} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-6} y alquilo C_{1-6} sustituido en el que el al menos un sustituyente se selecciona entre $-OH$ y $-NHR$ en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;

B es un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente $B(R)_z$ en el que:

45 cada R se selecciona independientemente entre un grupo que comprende un grupo que es reactivo con un grupo $-SH$ terminal y un grupo que comprende un grupo que es reactivo con un grupo $-CH=CH_2$ terminal; y

z es un número entero de 3 a 6; y

50 cada R^{30} es independientemente un resto seleccionado entre un resto derivado de un diisocianato y un resto derivado de un grupo etilénicamente insaturado; y

(b) un diisocianato.

55 En ciertas realizaciones, los prepolímeros de politioéter terminados en isocianato proporcionados por la presente divulgación comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un politioéter terminado en tiol que comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

60 (i) un ditiol de Fórmula (17):



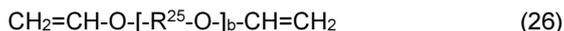
en la que:

65 R^{15} se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} ,

heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $-\text{[(CHR}^{17}\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CHR}^{17}\text{)}_r\text{-}$; en la que:

5 cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR- en la que R se selecciona entre
 hidrógeno y metilo;
 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 r es un número entero de 2 a 10; y

10 (ii) un divinil éter de Fórmula (26):



en la que:

15 cada R²⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈,
 alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $-\text{[(CH}_2\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$; en la que

20 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en la que R se selecciona
 independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;
 cada q es independientemente un número entero de 0 a 5; y
 cada r es independientemente un número entero de 2 a 10; y

25 cada b es independientemente un número entero de 0 a 10; y

(b) un diisocianato.

30 En ciertas realizaciones, los prepolímeros de polioéter terminados en isocianato proporcionados por la presente
 divulgación comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un polioéter terminado en tiol que comprenden el producto de reacción de reactivos que comprenden:

35 (i) un ditiol de Fórmula (17):



en la que:

40 R¹⁵ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀,
 heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $-\text{[(CHR}^{17}\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CHR}^{17}\text{)}_r\text{-}$; en la que:

45 cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR- en la que R se selecciona entre
 hidrógeno y metilo;
 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 r es un número entero de 2 a 10; y

50 (ii) un vinil éter con funcionalidad hidroxilo de Fórmula (27):



en la que:

55 d es un número entero de 0 a 10; y
 R²⁶ se selecciona entre n-alquilo C₁₋₆ y n-alquilo C₁₋₆ sustituido en el que los uno o más sustituyentes se
 seleccionan entre -OH y -NHR en la que R se selecciona entre hidrógeno y n-alquilo C₁₋₆; y

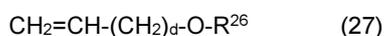
60 (b) un diisocianato.

En ciertas realizaciones de una reacción para formar un prepolímero terminado en isocianato, el polioéter terminado
 terminado en tiol (a) comprende además un agente de polifuncionalización B(R⁸)_z, en el que:

65 B es un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(R⁸)_z;
 cada R⁸ comprende un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo -SH terminal y un grupo

que es reactivo con un grupo $-\text{CH}=\text{CH}_2$ terminal; y
z se selecciona independientemente entre un número entero de 3 a 6.

5 En ciertas realizaciones de una reacción para formar un prepolímero terminado en isocianato, el politioéter terminado terminado en tiol (a) comprende además un alquil ω -alquenil éter de Fórmula (27):



en la que:

10

d es un número entero de 0 a 10; y

R^{26} se selecciona entre alquilo C_{1-6} y alquilo C_{1-6} sustituido en el que los uno o más sustituyentes se seleccionan entre $-\text{OH}$ y $-\text{NHR}$ en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} .

15

En ciertas realizaciones, el alquil ω -alquenil éter de Fórmula (27) es 4-hidroxibutil vinil éter.

20 En ciertas realizaciones de una reacción para formar un prepolímero terminado en isocianato, el politioéter terminado terminado en tiol (a) comprende además un agente de polifuncionalización $\text{B}(\text{R}^8)_z$ y un alquil ω -alquenil éter de Fórmula (27).

25 Algunos compuestos con funcionalidad isocianato adecuados útiles en la preparación de los politioéter-poliuretanos y/o poliuretanos terminados en isocianato utilizados en ciertas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen diisocianatos poliméricos y lineales C_{20} , ramificados, cicloalifáticos y aromáticos. Algunos ejemplos incluyen diisocianatos que tienen uniones de cadena principal elegidas entre uniones uretano ($-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$), uniones tiouretano ($-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$), uniones tiocarbamato ($-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{O}-$), uniones ditiouretano ($-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-$) y las combinaciones de las mismas.

30 El peso molecular de un prepolímero de politioéter terminado en isocianato puede variar. En ciertas realizaciones, el peso molecular promedio en número (M_n) de cada uno puede ser al menos 500 gramos/mol, o al menos 1000 gramos/mol, o menos de 30.000 gramos/mol, o menos de 15.000 gramos/mol. El peso molecular promedio en número se puede determinar usando métodos conocidos. Los valores del peso molecular promedio en número indicados en el presente documento se pueden determinar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando estándares de poliestireno.

35

40 Algunos ejemplos de diisocianatos adecuados incluyen diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente al anillo cicloalifático, diisocianatos cicloalifáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo cicloalifático, diisocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente al anillo aromático, y diisocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático. En ciertas realizaciones, el diisocianato no comprende un diisocianato alifático.

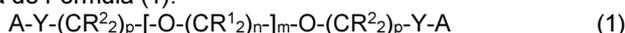
45 En ciertas realizaciones, el poliisocianato incluye, por ejemplo, diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos, dímeros cíclicos y trímeros cíclicos de los mismos, y las mezclas de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, Desmodur[®] N 3300 (trímero de diisocianato de hexametileno) y Desmodur[®] N 3400 (60 % de dímero de diisocianato de hexametileno y 40 % de trímero de diisocianato de hexametileno), que están disponibles en el mercado en Bayer.

50 Otros diisocianatos adecuados se desvelan en el presente documento y, por ejemplo, en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.879.955.

55 En ciertas realizaciones, los prepolímeros terminados en isocianato proporcionados por la presente divulgación son líquidos a temperatura ambiente. En ciertas realizaciones, los prepolímeros tienen una viscosidad, para un 100 % de sólidos, de no más de aproximadamente 900 poise (90 Pa.s), tal como de aproximadamente 10 (1 Pa.s) a aproximadamente 300 poise (30 Pa.s), y en ciertas realizaciones de aproximadamente 100 (10 Pa.s) a aproximadamente 200 poise (20 Pa.s), a una temperatura de aproximadamente 25 °C y una presión de aproximadamente 760 mm de Hg (101,33 kPa) determinada de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 usando un viscosímetro de Brookfield CAP 2000.

60 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden:

65 (a) un prepolímero terminado en isocianato seleccionado entre un prepolímero de poliformal terminado en isocianato y un prepolímero de politioéter terminado en isocianato; y
(b) una poliamina de Fórmula (1):



en la que:

- 5 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;
 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 10 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

En ciertas realizaciones, un prepolímero terminado en isocianato incluye cualquiera de los prepolímeros de poliformal terminados en isocianato y/o cualquiera de los prepolímeros de politioéter terminados en isocianato que se desvelan en el presente documento.

- 15 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden además, además de un aducto terminado en amina flexible y/o una poliamina flexible proporcionados por la presente divulgación, una o más aminas aromáticas tales como, por ejemplo, m-xilenodiamina, xililendiamina, trímico de xililendiamina, metafenilendiamina, diaminodifenilmetano, diaminodifenilsulfona, dietiltoluenodiamina, dietiltoluenodiamina, y una combinación de cualquiera de las anteriores. En ciertas realizaciones, una amina aromática se selecciona entre dietiltoluenodiamina, dietiltoluenodiamina, y una combinación de las mismas. En ciertas realizaciones, un agente de curado de amina comprende una diamina aromática tal como, por ejemplo, dimetiltoluenodiamina, dietiltoluenodiamina, o una combinación de las mismas. En ciertas realizaciones, una diamina aromática comprende dimetiltoluenodiamina tal como Ethacure[®] 300, que comprende un 95 %-97 % de dimetiltoluenodiamina, y un 2 %-3 % de monometiltoluenodiamina, donde la dimetiltoluenodiamina comprende una combinación de 3,5-dimetiltio-2,6-toluenodiamina, y 3,5-dimetiltio-2,4-toluenodiamina como isómero mayoritario. En ciertas realizaciones, una diamina aromática comprende dietiltoluenodiamina tal como Ethacure[®] 100, que comprende un 75 %-81 % de dietiltolueno-2,4-diamina y un 18 %-20 % de 3,5-dietiltolueno-2,6-diamina. En ciertas realizaciones, la composición comprende un exceso equivalente molar de isocianato con respecto a amina, tal como, por ejemplo, un exceso equivalente molar de 1,01 a 1,2, de 1,02 a 1,1, de 1,02 a 1,08, de 1,03 a 1,07, y en ciertas realizaciones, 1,05.

- Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más tipos diferentes de carga. Algunas cargas adecuadas incluyen las conocidas habitualmente en la técnica, que incluyen cargas inorgánicas, tales como negro de humo y carbonato de calcio (CaCO₃), y cargas ligeras. Algunas cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.525.168. En ciertas realizaciones, una composición incluye de un 5 % en peso a un 60 % en peso de la carga o combinación de cargas, de un 10 % en peso a un 50 % en peso, y en ciertas realizaciones, de un 20 % en peso a un 40 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

- 40 Como se puede entender, los aductos terminados en amina, los prepolímeros terminados en isocianato, las poliaminas flexibles, y las cargas que se emplean en una composición, así como cualquier aditivo, se pueden seleccionar de modo que sean compatibles entre sí.

- 45 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, aceleradores, retardantes, promotores de adhesión, disolventes, agentes de enmascaramiento, o una combinación de cualquiera de los anteriores.

- 50 Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/o otra opacidad y/o otro efecto visual a la composición. Un colorante puede ser de cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones, y/o copos. Se puede usar un colorante individual o una combinación de dos o más colorantes en una composición.

- 55 Algunos ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los que se usan en la industria de la pintura y/o los enumerados por la Asociación de Fabricantes de Colores Secos (DCMA), así como composiciones de efecto especial. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humedecible en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar a una composición mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico. Algunos ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen pigmento crudo de carbazol dioxazina, azoicos, monoazoicos, diazoicos, naftol AS, de tipo sal (copos), benzoimidazolona, isoindolinona, isoindolina, ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo dicetopirrol pirrol (rojo DPPBO), dióxido de titanio, negro de humo, y las combinaciones de cualquiera de los anteriores. Algunos ejemplos de colorantes incluyen los que se basan en disolvente y/o agua tales como verde o azul ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, y quinacridona. Algunos ejemplos de tintes incluyen pigmentos dispersos en vehículos basados en agua o

miscibles en agua tales como Aqua-Chem® 896 (disponible en Degussa, Inc.), CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS (disponible en la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.).

5 Como se ha indicado anteriormente, un colorante puede estar en forma de una dispersión incluyendo, por ejemplo, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes y/o partículas colorantes de nanopartículas altamente dispersas que producen un color visible y/o opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir por molienda de pigmentos de partida orgánicos e inorgánicos con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Algunos ejemplos de dispersiones de nanopartículas y métodos para prepararlas se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.875.800. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y/o desgaste químico (es decir, disolución parcial). Para minimizar la reaglomeración de nanopartículas en el revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestida con resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas revestida con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas de material compuesto" discretas que comprenden una nanopartícula y una resina que reviste la nanopartícula. Algunos ejemplos de dispersiones que contienen nanopartículas revestidas con resina y métodos para prepararlas se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 7438,972.

Algunos ejemplos de composiciones de efecto especial que se pueden usar en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, efecto fotocromático, fotosensibilidad, efecto termocromático, efecto goniocromático, y/o cambio de color. Algunas composiciones de efecto especial adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En algunas realizaciones, las composiciones de efecto especial pueden producir un cambio de color, de modo que el color de una composición cambia cuando el revestimiento se ve desde diferentes ángulos. Algunos ejemplos de composiciones de efecto de color se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.894.086. Algunas composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica revestida y/o mica sintética transparente, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido, y/o cualquier composición en la que se produce interferencia debido a una diferencia de índice de refracción dentro del material y no a causa de una diferencia de índice de refracción entre la superficie del material y el aire. En general, un colorante puede comprender de un 1 % en peso a un 65 % en peso de una composición, de un 2 % en peso a un 50 % en peso, tal como de un 3 % en peso a un 40 % en peso, o de un 5 % en peso a un 35 % en peso, basándose el porcentaje en peso en el peso seco total de la composición.

Se pueden usar tixótopos, por ejemplo, sílice, en una cantidad de aproximadamente un 0,1 % en peso a un 5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

Los aceleradores pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente un 0,1 a un 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Algunos ejemplos de aceleradores adecuados incluyen 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO®, Air Products, Chemical Additives Division) y DMP-30® (una composición de acelerador que incluye 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol).

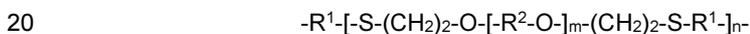
Los promotores de adhesión pueden estar presentes en una cantidad de un 0,1 % en peso a un 15 % en peso de una composición, basado en el peso seco total de la composición. Algunos ejemplos de promotores de adhesión incluyen compuestos fenólicos, tales como resina fenólica Metilon® (disponible en Occidental Chemicals), y organosilanos, tales como silanos funcionalizados con epoxi, mercapto o amino, tales como Silquest® A-187 y Silquest® A-1100 (disponibles en Momentive Performance Materials).

Los agentes de enmascaramiento, tales como fragancia de pino u otras esencias, que pueden ser útiles para enmascarar cualquier nivel de olor de la composición, pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente un 0,1 % en peso a un 1 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender un plastificante que puede facilitar el uso de prepolímeros que tienen una mayor temperatura de transición vítrea, T_g , que la que sería útil habitualmente en un sellador aeroespacial. Por ejemplo, el uso de un plastificante puede reducir de forma eficaz la T_g de una composición, y aumentar de ese modo la flexibilidad a baja temperatura de la composición polimerizable curada más allá de lo que se esperaría basándose en la T_g de los prepolímeros solos. Algunos plastificantes adecuados en ciertas realizaciones de las composiciones incluyen, por ejemplo, ésteres de ftalato, parafinas cloradas, y terfenilos hidrogenados. Un plastificante o una combinación de plastificantes puede constituir de un 1 % en peso a un 40 % en peso de una composición, o de un 1 % en peso a un 10 % en peso de una composición. En ciertas realizaciones, una composición puede comprender uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol isopropílico, en una cantidad, por ejemplo, de un 0 % en peso a un 15 % en peso, de un 0 % en peso a un 10 % en peso, o de un 0 % en peso a un 5 % en peso, basado en el peso no seco de la composición.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden uno o más polímeros adicionales que contienen azufre. Un polímero que contiene azufre puede ser cualquier polímero que tenga al menos un átomo de azufre en la unidad de repetición, incluyendo tioles, politioles, tioéteres, politioéteres, poliformales, y polisulfuros poliméricos. Un "tiol", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que comprende un grupo tiol o mercaptano, es decir, un grupo -SH, ya sea como grupo funcional único o en combinación con otros grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, como es el caso, por ejemplo, en los tioglicerolos. Un politiol se refiere a un compuesto tal que tiene más de un grupo -SH, tal como un ditiol o un tiol de funcionalidad superior. Tales grupos son por lo general terminales y/o colgantes de modo que tienen un hidrógeno activo que es reactivo con otros grupos funcionales. Como se usa en el presente documento, el término "polisulfuro" se refiere a cualquier compuesto que comprende una unión azufre-azufre (-S-S-). Un politiol puede comprender tanto un átomo de azufre terminal y/o colgante (-SH) como un átomo de azufre no reactivo (-S- o -S-S-). De ese modo, el término politiol incluye generalmente politioéteres y polisulfuros. Algunos ejemplos de polímeros adicionales que contienen azufre adecuados en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen, por ejemplo, los que se desvelan en las Patentes de Estados Unidos n.º 6.172.179, 6.509.418, 7.009.032, 7.879.955.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un politioéter que tiene la estructura:



en la que R¹ se selecciona entre un alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, cicloalquilalcanodiilo C₆₋₁₀, -[(CH₂)_p-X]_q-(CH₂)_r- y -[(CH₂)_p-X]_q-(CH₂)_r- en las que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo; R² se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, cicloalquilalcanodiilo C₆₋₁₀, y -[(CH₂)_p-X]_q-(CH₂)_r-; X se selecciona entre O, S, y -NR⁶-, donde R⁶ se selecciona entre hidrógeno y metilo; m es un número entero seleccionado de 0 a 10; n es un número entero seleccionado de 1 a 60; p es un número entero seleccionado de 2 a 6; q es un número entero seleccionado de 1 a 5, y r es un número entero seleccionado de 2 a 10. Tales politioéteres se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179. Los uno o más polímeros adicionales que contienen azufre pueden ser difuncionales o multifuncionales teniendo, por ejemplo, de 3 a 6 grupos terminales, o una mezcla de los mismos. En ciertas realizaciones, tales polímeros adicionales que contienen azufre están terminados en amina.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden de un 10 % en peso a un 90 % en peso de un polímero que contiene azufre terminado en amina flexible proporcionado por la presente divulgación, de un 20 % en peso a un 80 % en peso, de un 30 % en peso a un 70 % en peso, y en ciertas realizaciones de un 40 % en peso a un 60 % en peso, donde el % en peso se basa en el peso total de todos los componentes no volátiles de la composición (es decir, el peso seco). En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden de un 10 % en peso a un 90 % en peso de un polímero que contiene azufre terminado en amina flexible proporcionado por la presente divulgación, de un 20 % en peso a un 90 % en peso, de un 30 % en peso a un 90 % en peso, de un 40 % en peso a un 90 % en peso, de un 50 % en peso a un 90 % en peso, de un 60 % en peso a un 90 % en peso, de un 70 % en peso a un 90 % en peso, y en ciertas realizaciones de un 80 % en peso a un 90 % en peso, donde el % en peso se basa en el peso total de todos los componentes no volátiles de la composición (es decir, el peso seco).

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden al menos una carga que es eficaz en la reducción de la densidad relativa de la composición. En ciertas realizaciones, la densidad relativa de la composición es de 0,8 a 1, de 0,7 a 0,9, de 0,75 a 0,85, y en ciertas realizaciones, es 0,8. Algunas cargas adecuadas para disminuir la densidad relativa de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas tales como microesferas Expancel[®] (disponibles en AkzoNobel) o microesferas de polímero de baja densidad Dualite[®] (disponibles en Henkel).

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden uno o más agentes de curado. Algunos agentes de curado adecuados en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen compuestos que son reactivos con los grupos amina terminales de los aductos que contienen azufre desvelados en el presente documento, tales como isocianatos. Algunos ejemplos de agentes de curado adecuados que son reactivos con grupos amina incluyen poliisocianatos poliméricos, algunos ejemplos no limitantes de los cuales incluyen, además de los prepolímeros terminados en isocianato que se desvelan en el presente documento, poliisocianatos que tienen grupos de cadena principal elegidos entre grupos uretano (-NH-C(O)-O-), grupos tiouretano (-NH-C(O)-S-), grupos tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), uniones ditiouretano (-NH-C(S)-S-), y las combinaciones de cualquiera de los anteriores.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas, de cualquier disolvente, tal como un disolvente orgánico o un disolvente acuoso, es decir, agua. Expresado en otras palabras, en ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son básicamente un 100 % de sólidos. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar, por ejemplo, en selladores,

revestimientos, encapsulaciones, y composiciones de impregnación. Un sellador incluye una composición capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones de operación, tales como humedad y temperatura, y bloquear al menos parcialmente la transmisión de materiales, tales como agua, combustible, y otros líquidos y gases. Una composición de revestimiento incluye una cubierta que se aplica a la superficie de un sustrato para, por ejemplo, mejorar las propiedades del sustrato tales como el aspecto, adhesión, humectabilidad, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, resistencia al combustible, y/o resistencia a la abrasión. Una composición de impregnación incluye un material útil en un montaje electrónico para proporcionar resistencia al impacto y a la vibración y para evitar la humedad y los agentes corrosivos. En ciertas realizaciones, las composiciones de sellador proporcionadas por la presente divulgación son útiles, por ejemplo, como selladores aeroespaciales y como revestimientos para tanques de combustible.

En ciertas realizaciones, las composiciones, tales como selladores, se pueden proporcionar en composiciones de múltiples envases, tales como composiciones de dos envases, en las que un envase comprende uno o más aductos terminados en amina flexibles y/o una o más poliaminas flexibles proporcionados por la presente divulgación y el segundo envase comprende uno o más agentes de curado para los uno o más aductos terminados en amina y/o las una o más poliaminas flexibles tales como uno o más prepolímeros terminados en isocianato proporcionados por la presente divulgación. Se pueden añadir aditivos y/o otros materiales a cualquiera de los dos envases según se desee o sea necesario. Los dos envases se pueden combinar y mezclar antes de su uso. En ciertas realizaciones, la vida útil de los uno o más prepolímeros mezclados y el agente de curado es al menos 30 minutos, al menos 1 hora, al menos 2 horas, y en ciertas realizaciones, más de 2 horas, donde la vida útil se refiere al período de tiempo en el que la composición mezclada permanece adecuada para su uso como sellador después de la mezcla.

Las composiciones, incluidos selladores, proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar a cualquiera de diversos sustratos. Algunos ejemplos de sustratos a los que se puede aplicar una composición incluyen metales tales como titanio, acero inoxidable, y aluminio, cualquiera de los cuales puede estar anodizado, imprimado, revestido con material orgánico o revestido con cromato; epoxi; uretano; grafito; materiales compuestos de fibra de vidrio; Kevlar®; materiales acrílicos; y policarbonatos. En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar a un revestimiento sobre un sustrato, tal como un revestimiento de poliuretano.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior mediante cualquier proceso de revestimiento adecuado conocido por los expertos habituales en la materia.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior mediante cualquier proceso de revestimiento adecuado conocido por los expertos habituales en la materia.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Como se usa en el presente documento, la expresión "resistente al combustible" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, tal como un sellador, que exhibe un hinchamiento porcentual en volumen de no más de un 40 %, en algunos casos no más de un 25 %, en algunos casos no más de un 20 %, y en otros casos mas no más de un 10 %, después de inmersión durante una semana a 140 °F (60 °F) y presión ambiente en un Fluido de Referencia de Chorro (JRF) de Tipo I de acuerdo con métodos similares a los que se describen en la norma ASTM D792 (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales) o AMS 3269 (Especificaciones de Materiales Aeroespaciales). El Fluido de Referencia de Chorro JRF de Tipo I, que se emplea para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición: tolueno: 28 ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 ± 1 % en volumen; isooctano: 38 ± 1 % en volumen; y disulfuro de di-terc-butilo: 1 ± 0,005 % en volumen (véase la norma AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989, § 3.1.1 etc., disponible en la SAE (Sociedad de Ingenieros de Automoción)).

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellador, que exhibe una elongación de al menos un 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 400 psi (2,76 MPa) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento que se describe en la norma AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 7.7.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellador, que exhibe una resistencia a la cizalladura superpuesta de más de 200 psi (1,38 MPa) y en algunos casos al menos 400 psi (2,76 MPa) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento que se describe en la norma SAE AS5127/1 párrafo 7.8.

En ciertas realizaciones, un sellador curado que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación cumple o supera los requisitos para los selladores aeroespaciales que se exponen en la norma AMS 3277.

Además, se proporcionan métodos para sellar un orificio utilizando una composición proporcionada por la presente

divulgación. Estos métodos comprenden, por ejemplo, aplicar una composición proporcionada por la presente divulgación a una superficie para sellar un orificio, y curar la composición. En ciertas realizaciones, una composición se puede curar en condiciones ambientales, donde condiciones ambientales se refiere a una temperatura de 20 °C a 25 °C, y humedad atmosférica. En ciertas realizaciones, una composición se puede curar en condiciones que incluyen una temperatura de 0 °C a 100 °C y una humedad de un 0 % de HR a un 100 % de HR. En ciertas realizaciones, una composición se puede curar a una temperatura superior tal como al menos 30 °C, al menos 40 °C, y en ciertas realizaciones, al menos 50 °C. En ciertas realizaciones, una composición se puede curar a la temperatura ambiente, por ejemplo, 25 °C. En ciertas realizaciones, una composición se puede curar tras exposición a radiación actínica tal como radiación ultravioleta. Como también se entenderá, los métodos se pueden usar para sellar orificios en vehículos aeroespaciales incluyendo aeronaves y vehículos aeroespaciales.

Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se ilustran adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos, que describen la síntesis, las propiedades, y los usos de ciertas poliaminas flexibles, aductos terminados en amina, prepolímeros terminados en isocianato, y composiciones que comprenden poliaminas flexibles, aductos terminados en amina, y prepolímeros terminados en isocianato. Será evidente para los expertos en la materia que se pueden practicar numerosas modificaciones, tanto a los materiales como a los métodos, sin apartarse del alcance de la divulgación.

20 **Ejemplo 1 (Ejemplo de Referencia)**

Poliformal polioliol

Se cargaron tiodiglicol (1,833 g), paraformaldehído (95 % de pureza) (360 g), Amberlyst™ 15 (319 g, disponible en Dow Chemical Company), y tolueno (1,000 ml) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 5 l. El matraz se equipó con una manta calefactora, termopar, controlador de temperatura, y un adaptador Dean-Stark equipado con un condensador de reflujo, embudo de goteo, y un puerto de entrada para presión positiva de nitrógeno. Los reactivos se agitaron en atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 118 °C, y se mantuvieron a 118 °C durante aproximadamente 7 h. Durante este periodo, el agua recogida se retiró periódicamente del adaptador Dean-Stark. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró a través de un embudo de Buchner de frita gruesa (600 ml de volumen) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre la frita. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. El filtrado se secó a continuación al vacío usando un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador rotatorio, vacío final de 7 torr (0,9 kPa), baño de agua a 90 °C) para proporcionar un polímero viscoso de color amarillo (1,456 g). El tiodiglicol poliformal polioliol resultante tenía un índice de hidroxilo de 34.5 y una viscosidad de 92 poise (9,2 Pa.s).

35 **Ejemplo 2 (Ejemplo de Referencia)**

Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en H₁₂MDI

40 El tiodiglicol poliformal polioliol del Ejemplo 1 (450 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1000 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El poliformal polioliol se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de Desmodur® W (H₁₂MDI) (99,5 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutylestano disuelto en metil etil cetona (5,50 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 7 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. A continuación se añadió una solución al 1 % de cloruro de bencilo disuelto en metil etil cetona (5,50 g) a la mezcla de reacción. El prepolímero de tiodiglicol poliformal-isocianato resultante tenía un contenido de isocianato de un 3,73 % y una viscosidad de 356 poise (35,6 Pa.s).

50 **Ejemplo 3 (Ejemplo de Referencia)**

Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en HDI-uretídiona

55 El tiodiglicol poliformal polioliol del Ejemplo 1 (101 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El poliformal polioliol se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de Desmodur® XP-2730 (poliisocianato alifático de HDI-uretídiona) (33,4 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutylestano disuelto en metil etil cetona (1,4 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aproximadamente 7 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. A continuación se añadió una solución al 1 % de cloruro de benzoilo disuelto en metil etil cetona (1,4 g) a la mezcla de reacción. El prepolímero resultante tenía un contenido de isocianato de un 3,41 % y una viscosidad de 695 poise (69,5 Pa.s).

Ejemplo 4 (Ejemplo de Referencia)**Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en HDI-uretídona**

5 El tiodiglicol poliformal polioliol del Ejemplo 1 (400 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1000 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El poliformal polioliol se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de Desmodur® N-3400 (137 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (5,50 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aproximadamente 7 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. A continuación se añadió una solución al 1 % de cloruro de bencilo disuelto en metil etil cetona (5,5 g) a la mezcla de reacción. El prepolímero de tiodiglicol poliformal-isocianato resultante tenía un contenido de isocianato de un 3,31 % y una viscosidad de 697 poise (69,7 Pa.s).

15 Ejemplo 5 (Ejemplo de Referencia)**Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en HDI-uretídona**

20 El tiodiglicol poliformal polioliol del Ejemplo 1 (504 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1000 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El poliformal polioliol se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de Desmodur® N-3400 (521 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (10,3 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aproximadamente 7 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. A continuación se añadió una solución al 1 % de cloruro de bencilo disuelto en metil etil cetona (10,4 g) a la mezcla de reacción. El prepolímero de tiodiglicol poliformal-isocianato resultante tenía un contenido de isocianato de un 8,94 % y una viscosidad de 46 poise (4,6 Pa.s).

30 Ejemplo 6 (Ejemplo de Referencia)**Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en isoforona**

35 El tiodiglicol poliformal polioliol del Ejemplo 1 (325 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El poliformal polioliol se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de Desmodur® I (62,5 g) (IPDI) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (4 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aproximadamente 7 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. A continuación se añadió una solución al 1 % de cloruro de bencilo disuelto en metil etil cetona (4 g) a la mezcla de reacción. El prepolímero de tiodiglicol poliformal-isocianato resultante tenía un contenido de isocianato de un 3,51 % y una viscosidad de 229 poise (22,9 Pa.s).

Ejemplo 7 (Ejemplo de Referencia)**45 Prepolímero de politioéter-isocianato terminado en H₁₂MDI**

50 Se preparó un politioéter terminado en tiol de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179. En un matraz de 2 l, se mezclaron 524,8 g (3,32 mol) de dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) y 706,7 g (3,87 mol) de dimercaptodioxaoctano (DMDO) con 19,7 g (0,08 mol) de cianurato de trialilo (TAC) y se calentaron a 77 °C. A la mezcla de reacción se añadieron 4,6 g

(0,024 mol) de un catalizador de radicales libres de azobisnitrilo (VAZO®67, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)). La reacción transcurrió básicamente hasta completarse después de 2 para proporcionar 1,250 g (0,39 mol, 100 % de rendimiento) de una resina de politioéter terminado en tiol líquida que tenía una T_g de -68 °C y una viscosidad de 65 poise (6,5 Pa.s). La resina tenía un color ligeramente amarillo y tenía poco color.

60 Un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1 l se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, línea de nitrógeno, agitador mecánico y embudo de goteo. El matraz se cargó con un politioéter terminado en tiol (652,30 g) preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179. El matraz se calentó a 71 °C en atmósfera de nitrógeno y se agitó a 300 rpm. Se añadió una mezcla de 4-hidroxibutil vinil éter (47,40 g) y Vazo-67 (1,19 g) al matraz en 1 h a través de un embudo de goteo. La mezcla de reacción se mantuvo a 71 °C durante aproximadamente 41 h, momento en el que se completó la reacción. Después de esto, el aparato de reacción se equipó a continuación con una línea de vacío y el producto se calentó a 94 °C. El calentamiento continuó durante 1,3 h al vacío. Después del tratamiento de vacío, se obtuvo un politioéter polioliol viscoso de color amarillo pálido (678,80 g). El politioéter polioliol tenía un índice de hidroxilo de 31,8 y una viscosidad de 77 Poise (7,7 Pa.s).

El politioéter polioliol (300,03 g) se cargó a continuación en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El politioéter polioliol se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de Desmodur® W (H₁₂MDI) (82,90 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (3,90 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aproximadamente 7 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. A continuación se añadió una solución al 1 % de cloruro de benzoilo disuelto en metil etil cetona (3,80 g) a la mezcla de reacción. El prepolímero de politioéter terminado en H₁₂MDI resultante tenía un contenido de isocianato de un 4,47 % y una viscosidad de 282 poise (28,2 Pa.s).

Ejemplo 8 (Ejemplo de Referencia)

Polímero de poliformal terminado en acrilato

El polímero que contiene azufre del Ejemplo 1 (164,3 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de metacrilato de isocianatoetilo (10,1 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (1,7 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. A continuación se añadió una solución al 1 % de cloruro de benzoilo disuelto en metil etil cetona (1,8 g) a la mezcla de reacción. El polímero resultante tenía una viscosidad de 177 poise (17,7 Pa.s).

Ejemplo 9 (Ejemplo de Referencia)

Polímero de poliformal terminado en alilo

El polímero que contiene azufre en el Ejemplo 1 (143,1 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de isocianato de alilo (4,8 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (1,5 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. El polímero resultante tenía una viscosidad de 176 poise (17,6 Pa.s).

Ejemplo 10 (Ejemplo de Referencia)

Polímero de poliformal terminado en TMI

El polímero que contiene azufre en el Ejemplo 1 (150,9 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de isocianato de 3-isopropenil- α , α -dimetilbencilo (12,7 g, disponible en Cytec Industries) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (1,63 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 6 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. El polímero resultante tenía una viscosidad de 291 poise (29,1 Pa.s).

Ejemplo 11 (Ejemplo de Referencia)

Síntesis de poliformal polioliol trifuncional

Se cargaron tioglicol (1,215,81 g), paraformaldehído (95 % de pureza) (300,63 g), Amberlyst™ 15 (212,80 g, Dow Chemical Company), isocianurato de 1,3,5-tris(2-hidroxietilo) (13,14 g, Aldrich), y tolueno (500 ml) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 3 l. El matraz se equipó con una manta calefactora, termopar, controlador de temperatura, y un adaptador Dean-Stark equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo y un puerto de entrada para presión positiva de nitrógeno. Durante este periodo, el agua recogida se retiró periódicamente del adaptador Dean-Stark. Se inició la agitación en atmósfera de nitrógeno y el lote se calentó a 120 °C y se mantuvo a 120 °C durante aproximadamente 10 h. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró con succión a través de un embudo de Buchner de frita gruesa (600 ml de volumen) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre la frita. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. El filtrado se destiló a continuación al vacío usando un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador rotatorio, 5 torr (0,7 kPa) de vacío final, baño de agua a 90 °C). Se obtuvo un polímero viscoso de color amarillo (993,53 g). El polímero de poliformal resultante tenía un índice de hidroxilo de 25,3 y una viscosidad de 214 poise (21,4 Pa.s).

Ejemplo 12 (Ejemplo de Referencia)**Síntesis de poliformal polioli trifuncional**

5 Se cargaron tiodiglicol (1,209,67 g), paraformaldehído (95 % de pureza) (300,48 g), Amberlyst™ 15 (26,18 g, Dow Chemical Company), isocianurato de 1,3,5-tris(2-hidroxietilo) (20,9 g, Aldrich), y tolueno (500 ml) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 3 l. El matraz se equipó con una manta calefactora, termopar, controlador de temperatura, y un adaptador Dean-Stark equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo y un puerto de entrada para presión positiva de nitrógeno. Durante este período, el agua recogida se retiró periódicamente del adaptador Dean-Stark. Se inició la agitación en atmósfera de nitrógeno y el lote se calentó a 120 °C y se mantuvo a 120 °C durante aproximadamente 10 h. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró con succión a través de un embudo de Buchner de frita gruesa (600 ml de volumen) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre la frita. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. El filtrado se destiló a continuación al vacío usando un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador rotatorio, 5 torr (0,7 kPa) de vacío final, baño de agua a 90 °C). Se obtuvo un polímero viscoso de color amarillo (953,33 g). El polímero de poliformal resultante tenía un índice de hidroxilo de 22,8 y una viscosidad de 377 poise (37,7 Pa.s).

Ejemplo 13 (Ejemplo de Referencia)**Síntesis de poliformal polioli trifuncional**

20 Se cargaron tiodiglicol (1,197,45 g), paraformaldehído (95 % de pureza) (300,83 g), AMBERLYST™ 15 (213,06 g, Dow Chemical Company), isocianurato de 1,3,5-tris(2-hidroxietilo) (52,58 g, Aldrich) y tolueno (500 ml) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 3 l. El matraz se equipó con una manta calefactora, termopar, controlador de temperatura, y un adaptador Dean-Stark equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo y un puerto de entrada para presión positiva de nitrógeno. Durante este período, el agua recogida se retiró periódicamente del adaptador Dean-Stark. Se inició la agitación en atmósfera de nitrógeno y el lote se calentó a 120 °C y se mantuvo a 120 °C durante aproximadamente 10 h. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró con succión a través de un embudo de Buchner de frita gruesa (600 ml de volumen) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre la frita. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. El filtrado se destiló a continuación al vacío usando un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador rotatorio, 5 torr (0,7 kPa) de vacío final, baño de agua a 90 °C). Se obtuvo un polímero viscoso de color amarillo (1,039,64 g). El polímero de poliformal resultante tenía un índice de hidroxilo de 23,2 y una viscosidad de 942 poise (94,2 Pa.s).

Ejemplo 14 (Ejemplo de Referencia)**Poliformal polioli trifuncional terminado en acrilato**

40 El polímero de poliformal del Ejemplo 11 (222,40 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de metacrilato de isocianatoetilo (15,68 g) y una solución al 0,05 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (2,51 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. El polímero terminado en acrilato resultante (222,08 g) tenía una viscosidad de 299 poise (29,9 Pa.s).

Ejemplo 15 (Ejemplo de Referencia)**Poliformal polioli trifuncional terminado en acrilato**

50 El polímero de poliformal del Ejemplo 12 (247,26 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de metacrilato de isocianatoetilo (15,61 g) y una solución al 0,05 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (2,66 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. El polímero terminado en acrilato resultante (242,14 g) tenía una viscosidad de 439 poise (43,9 Pa.s).

Ejemplo 16 (Ejemplo de Referencia)**Poliformal polioli trifuncional terminado en acrilato**

65 El polímero de poliformal del Ejemplo 13 (243,71 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para presión

positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de metacrilato de isocianatoetilo (15,58 g) y una solución al 0,05 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (2,74 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. El polímero terminado en acrilato resultante (226,09 g) tenía una viscosidad de 1.026 poise (102,6 Pa.s).

Ejemplo 17 (Ejemplo de Referencia)

Poliformal polioliol trifuncional terminado en TMI

El polímero de poliformal del Ejemplo 11 (222,6 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI) (20,25 g, Cytec Industries) y una solución al 0,05 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (2,47 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 6 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. El polímero terminado en TMI resultante (217,32) tenía una viscosidad de 378 poise (37,8 Pa.s).

Ejemplo 18 (Ejemplo de Referencia)

Poliformal polioliol trifuncional terminado en TMI

El polímero de poliformal del Ejemplo 11 (243,70 g) se cargó en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (20,18 g, Cytec Industries) y una solución al 0,05 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (2,62 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 6 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. El polímero terminado en TMI resultante (230,42 g) tenía una viscosidad de 1.261 poise (126,1 Pa.s).

Ejemplo 19 (Ejemplo de Referencia)

Preparación de 2,2'-(2,2'-metilenbis(oxi)bis(etano-2,1-diil)bis(sulfanodil))dianilina

Un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1 l se equipó con una manta, agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE), termopar, controlador de temperatura, condensador de reflujo en la parte superior con una línea de nitrógeno, y un embudo de goteo. El matraz se cargó con 31,02 g de KOH seguido de 200 ml de isopropanol. La mezcla se agitó a aproximadamente 300 rpm en atmósfera de nitrógeno hasta que el KOH se disolvió en el isopropanol. A continuación se añadieron gota a gota 62,67 g de 2-aminotiofenol durante 0,38 h. La temperatura ascendió desde 28 °C hasta un pico de 49,4 °C. Inicialmente, la solución tenía color rosa y se volvió de color amarillo al final de la adición. Después de agitar durante 8 minutos, se añadieron 43,26 g de bis-2-cloroetil formal durante 0,18 h (11 min). Casi inmediatamente, la mezcla de reacción se volvió turbia y a medida que progresaba la adición, comenzó a formarse un precipitado espeso de color blanco en la solución. La suspensión se agitó durante un período adicional de 0,85 h, se calentó a 80 °C, y se mantuvo a esta temperatura durante 3,6 h. La suspensión se enfrió a continuación a temperatura ambiente. La suspensión se diluyó con 300 ml de isopropanol y se filtró con succión a través de papel Whatman GF/A para proporcionar un filtrado de color amarillo. Este se condensó a presión reducida (evaporador rotatorio, baño de agua a 90 °C, 1 torr (0,1 kPa) de vacío final) para proporcionar 67,26 g (76,7 % de rendimiento) de un aceite de color amarillo.

Ejemplo 20 (Ejemplo de Referencia)

Preparación de 4,4'-(2,2'-metilenbis(oxi)bis(etano-2,1-diil)bis(oxi))dianilina

Un matraz de 1 l de 4 bocas se equipó con un condensador de reflujo, línea de nitrógeno, agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE), termopar, embudo de goteo a presión equilibrada y una manta. El matraz se cargó con 500 ml de etanol seguido de 59,04 g de hidróxido potásico. La mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno a aproximadamente 300 rpm hasta que el KOH se disolvió parcialmente. A continuación se añadieron 109,18 g de 4-aminofenol durante 2 min. Esto fue acompañado por una reacción endotérmica. A continuación se añadieron 86,52 g de bis-2-cloroetil formal durante aproximadamente 0,5 h. La suspensión oscura resultante se calentó a 80 °C durante 11,6 h. El producto de reacción de color oscuro se filtró con succión a través de papel Whatman GF/A y la torta de filtro se lavó con 300 ml de etanol. El filtrado de color pardo oscuro se destiló a continuación al vacío (evaporador rotatorio, 6 torr (0,8 kPa) de vacío final, baño de agua a 90 °C) para proporcionar 168,80 g de un sólido de color pardo oscuro. Esto correspondía a un rendimiento en exceso del teórico, de modo que se supuso que el material incluía impurezas de disolvente y/o KCl. El producto en bruto en el matraz se disolvió en 250 ml de etanol caliente con el fin de recristalizarlo. No se formó ningún cristal, de modo que el volumen de la solución se redujo en una placa caliente de 550 ml de volumen a 400 ml de volumen. El matraz de recristalización se llenó ahora de sólidos

indicando que la recristalización tuvo éxito. Los cristales se aislaron por filtración por succión usando papel Whatman GF/A. La torta del filtro de color pardo oscuro se lavó con 100 ml de etanol y 50 ml isopropanol. A continuación se eliminó el disolvente de la torta del filtro al vacío (evaporador rotatorio, 9 torr (1,2 kPa) de vacío final, baño de agua a 50 °C) para proporcionar 64,73 g (40,7 % de rendimiento) de un sólido pegajoso de color pardo oscuro.

5

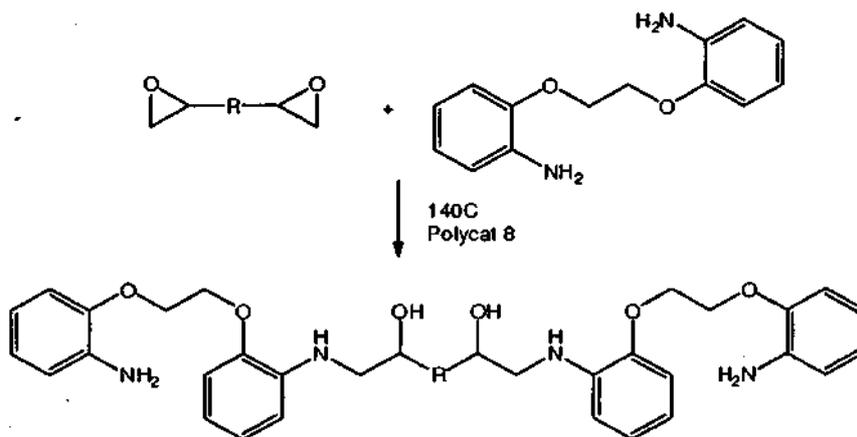
Ejemplo 21 (Ejemplo de Referencia)

Preparación de 4,4'-(2,2'-metileno-bis(oxi)bis(etano-2,1-diil)bis(sulfanodiil))dianilina

10 Un matraz de 4 bocas de 1 l se equipó con un condensador de reflujo, línea de nitrógeno, agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE), termopar, embudo de goteo a presión equilibrada, y una manta. El matraz se cargó con 200 ml de alcohol isopropílico seguido de 23,17 g de hidróxido potásico. La mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno a aproximadamente 300 rpm hasta que el KOH se disolvió parcialmente. A continuación se añadieron 41,96 g de 4-aminotiofenol durante 4 min. Esto fue acompañado por una reacción exotérmica y dio como resultado 15 una suspensión de la sal de potasio. A continuación se añadieron 34,09 g de bis-2-cloroetil formal durante aproximadamente 0,5 h. La suspensión resultante se calentó a 80 °C durante 7,8 h. El producto de reacción resultante fue una mezcla de sólidos y un líquido de color amarillo. El producto de reacción se filtró con succión a través de papel Whatman GF/A para proporcionar un filtrado de color amarillo y una torta de filtro de color blanco, que se lavó en el filtro con 500 ml de tetrahidrofurano (THF). La torta de filtro pesó 25,64 g. El filtrado se condensó a 20 presión reducida (evaporador rotatorio, baño de agua a 90 °C, 9 torr (1,2 kPa)) para proporcionar 64,74 g (93,7 % de rendimiento) de un aceite viscoso de color amarillo.

Ejemplo 22 (Ejemplo Comparativo)

25 Síntesis de aducto de polioéter terminado en amina flexible



30 Un matraz de 4 bocas de 3 l se cargó con 72,02 g de Permapol® L-5534 (PRC-Desoto Inc., Sylmar, CA) y 31,76 g de bis(2-aminofenoxy)etano. Los reactivos se mezclaron al vacío (10 mm Hg (1,3 kPa)) durante 0,25 h. Se añadió Polycat® 8 (0,05 g, N,N-dimetilciclohexilamina, Air Products and Chemicals) y la mezcla se calentó a 100 °C durante 24 h. El producto tenía un color pardo claro y tenía una viscosidad de 531 poise (53,1 Pa.s).

35 Ejemplo 23

Síntesis de aducto de polioéter terminado en amina flexible

40 Un matraz de 4 bocas de 3 l se cargó con 72,02 g de Permapol® L-5534 (PRC-Desoto Inc., Sylmar, CA) y 31,76 g de 2,2'-(2,2'-metileno-bis(oxi)bis(etano-2,1-diil)bis(sulfanodiil))dianilina (Ejemplo 19). Los contenidos se mezclaron al vacío (10 mm Hg (1,3 kPa)) durante 0,25 h. Se añadió Polycat® 8 (0,05 g, N,N-dimetilciclohexilamina, Air Products and Chemicals) y la mezcla se calentó a 100 °C durante 24 h. El producto tenía un color pardo claro y tenía una viscosidad de 531 poise (53,1 Pa.s).

45 Ejemplo 24 (Ejemplo Comparativo)

Aducto de polioéter terminado en amina flexible y prepolímero de polioéter-isocianato terminado en H₁₂MDI prepolímero de polioéter terminado en H₁₂MDI

50 Se preparó un polioéter terminado en tiol de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179 (también denominados Permapol® P3.1E).

5 En un matraz de 2 l, se mezclaron 524,8 g (3,32 mol) de dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) y 706,7 g (3,87 mol) de dimercaptodioxaoctano (DMDO) con 19,7 g (0,08 mol) de cianurato de trialilo (TAC) y se calentaron a 77 °C. A la mezcla de reacción se añadieron 4,6 g (0,024 mol) de un catalizador de radicales libres de azobisnitrilo (VAZO®67, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)). La reacción transcurrió básicamente hasta su finalización después de 2 h para proporcionar 1,250 g (0,39 mol, 100 % de rendimiento) de una resina de politioéter terminado en tiol líquida que tenía una T_g de -68 °C y una viscosidad de 65 poise (6,5 Pa.s). La resina tenía un color débilmente amarillo y tenía poco olor.

10 Un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1 l se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, línea de nitrógeno, agitador mecánico y embudo de goteo. El matraz se cargó con un politioéter terminado en tiol (652,30 g) preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179 (véase el párrafo previo). El matraz se calentó a 71 °C en atmósfera de nitrógeno y se agitó a 300 rpm. Se añadió una mezcla de 4-hidroxibutil vinil éter (47,4 g) y Vazo-67 (1,2 g) al matraz en 1 h a través de un embudo de goteo. La mezcla de reacción se mantuvo a 71 °C durante aproximadamente 41 h, momento en el que se completó la reacción. A continuación se equipó el aparato de reacción con una línea de vacío y el producto se calentó a 94 °C. El calentamiento continuó durante 1,3 h al vacío. Después del tratamiento al vacío, se obtuvo un politioéter polioliol viscoso de color amarillo pálido (678,8 g). El politioéter polioliol tenía un índice de hidroxilo de 31,8 y una viscosidad de 77 Poise (7,7 Pa.s).

20 El politioéter polioliol (300,03 g) se cargó a continuación en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, un puerto de entrada para proporcionar presión positiva de nitrógeno, y un agitador mecánico (palas y rodamientos de PTFE). El politioéter polioliol se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de Desmodur® W (H₁₂MDI) (82,9 g) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (3,9 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aproximadamente 7 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. A continuación se añadió una solución al 1 % de cloruro de benzoilo disuelto en metil etil cetona (3,8 g) a la mezcla de reacción. El prepolímero de politioéter terminado en H₁₂MDI resultante tenía un contenido de isocianato de un 4,47 % y una viscosidad de 282 poise (28,2 Pa.s).

30 Composición curada

35 Se colocó una lámina delgada de polietileno de 12" x 12" (30,48 cm x 30,48 cm) en una placa plana de acero inoxidable de 12" x 12" x 1/4" (30,48 cm x 30,48 cm x 0,64 cm). Se colocaron cuatro espaciadores de 12" x 1" x 1/8" (30,48 cm x 2,54 cm x 0,32 cm) en los bordes de la lámina de polietileno. Se añadieron el prepolímero terminado en isocianato descrito anteriormente (60,0 g), ácido pelargónico (0,78 g), Ethacure® 300 (3,54 g, Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA), y el aducto de politioéter terminado en amina flexible descrito en el Ejemplo 22 (7,45 g) a un recipiente de plástico. En primer lugar, los materiales se mezclaron a mano y a continuación se mezclaron durante 60 segundos a 2.300 rpm en una mezcladora rápida (DAC 600 FVZ).

40 La composición mezclada del recipiente se vertió uniformemente sobre la lámina de polietileno entre los espaciadores. Se colocó una segunda lámina delgada de polietileno de 12" x 12" (30,48 cm x 30,48 cm) en la parte superior de la composición de modo que la segunda lámina de polietileno quedara separada de la primera lámina de polietileno por los espaciadores de 1/8" (0,32 cm). Se colocó una segunda placa de acero inoxidable de 12" x 12" x 1/4" (30,48 cm x 30,48 cm x 0,64 cm) en la parte superior de la segunda lámina de polietileno. La composición, emparedada entre las dos láminas de polietileno, se curó a temperatura ambiente durante 48 h, seguido de 24 h de curado a 140 °F (60 °C). Finalmente, se retiraron las láminas de polietileno para proporcionar una lámina plana de polímero curado de 1/8 in (0,32 cm) de espesor.

50 Se midieron la dureza, la resistencia a la atracción y la elongación, la resistencia al desgarro, y el volumen de hinchamiento y la pérdida de peso en Fluido de Referencia de Chorro de Tipo I. Los datos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 25

55 Aducto de politioéter terminado en amina flexible y prepolímero terminado en isocianato

60 Se colocó una lámina delgada de polietileno de 12" x 12" (30,48 cm x 30,48 cm) en una placa plana de acero inoxidable de 12" x 12" x 1/4" (30,48 cm x 30,48 cm x 0,64 cm). Se colocaron cuatro espaciadores de 12" x 1" x 1/8" (30,48 cm x 2,54 cm x 0,32 cm) en los bordes de la lámina de polietileno. Se añadieron el prepolímero de politioéter-isocianato terminado en H₁₂MDI del Ejemplo 24 (75,0 g), ácido pelargónico (0,90 g), Ethacure® 300 (6,57 g, Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA) y el aducto de politioéter terminado en amina flexible descrito en el Ejemplo 23 (2,81 g) a un recipiente de plástico. En primer lugar, los materiales se mezclaron a mano y a continuación se mezclaron durante 60 segundos a 2300 rpm en una mezcladora rápida (DAC 600 FVZ).

65 La composición mezclada del recipiente se vertió uniformemente sobre la lámina de polietileno entre los espaciadores. Se colocó una segunda lámina delgada de polietileno de 12" x 12" (30,48 cm x 30,48 cm) en la parte

ES 2 573 832 T3

5 superior de la composición de modo que la segunda lámina de polietileno quedara separada de la primera lámina de polietileno por los espaciadores de 1/8" (0,32 cm). Se colocó una segunda placa de acero inoxidable de 12" x 12" x 1/4" (30,48 cm x 30,48 cm x 0,64 cm) en la parte superior de la segunda lámina de polietileno. La composición, emparedada entre las dos láminas de polietileno, se curó a temperatura ambiente durante 48 h, seguido de 24 h de curado a 140 °F (60 °C). Finalmente, se retiraron las láminas de polietileno para proporcionar una lámina plana de polímero curado de 1/8 in (0,32 cm) de espesor.

10 Se midieron la dureza, la resistencia a la atracción y la elongación, la resistencia al desgarro, y el volumen de hinchamiento y la pérdida de peso en Fluido de Referencia de Chorro de Tipo I. Los datos se muestran en la Tabla 1. La dureza se midió de acuerdo con la norma ASTM D 2240; la resistencia a la atracción y la elongación se midieron de acuerdo con la norma ASTM D 412; la resistencia al desgarro se midió de acuerdo con la norma ASTM D 624 Die C; y el volumen de hinchamiento y la pérdida de peso se midieron de acuerdo con la norma SAE AS 5127/1 sección 7.4.

Tabla 1

	Dureza Rex A		Resistencia a la atracción MPa (psi)		Elongación %		Resistencia al desgarro N/cm (pli)		Volumen de hinchamiento %	Pérdida de peso %
	Seco	Después de Inmersión	Seco	Después de Inmersión	Seco	Después de Inmersión	Seco	Después de Inmersión		
Ejemplo 24	70	64	6,13 (889)	3,79 (549)	213	123	189,1 (108)	84,1 (48)	18,85	0,8
Ejemplo 25	73	68	7,50 (1087)	5,19 (752)	739	602	299,5 (171)	189,1 (108)	19,25	1,74

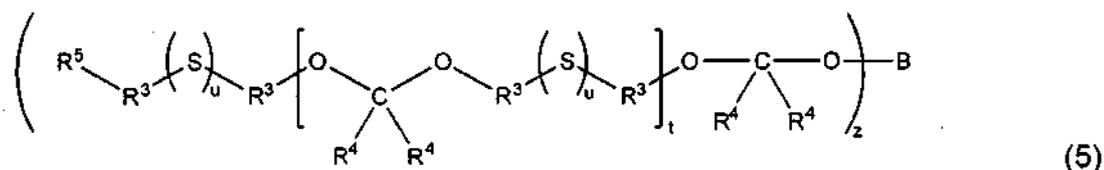
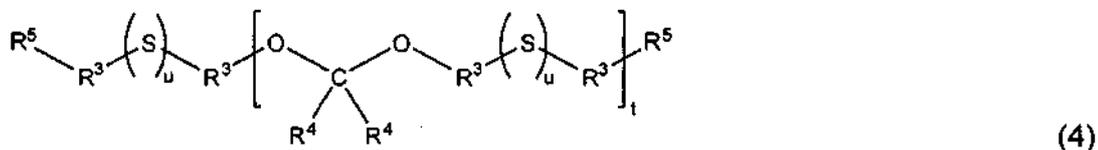
⁵ Antes de exposición al fluido de Referencia de Chorro.

⁶ Después de una semana de exposición al fluido de Referencia de Chorro de Tipo 1 a 140 °F (60 °C).

REIVINDICACIONES

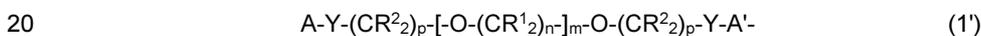
1. Un aducto de poliformal terminado en amina seleccionado entre un aducto de Fórmula (4), un aducto de Fórmula (5) y una combinación de los mismos:

5



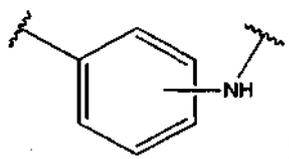
en las que:

- 10 cada t es independientemente un número entero seleccionado de 1 a 50;
 cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;
 cada R³ es independientemente alcanodiilo C₂₋₆;
 cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂
 15 sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido,
 arilo C₆₋₁₂ y arilo C₆₋₁₂ sustituido;
 B representa el núcleo de un poliol z-valente B(OH)_z, en el que z es un número entero de 3 a 6; y
 cada R⁵ es independientemente un grupo que comprende F, en donde F es un grupo terminado en amina de
 Fórmula (1):



en la que:

- 25 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 A es fenilo sustituido con amino;
 -A' es



30

- cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y
 alquilo C₁₋₃; y
 35 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y
 alquilo C₁₋₃.

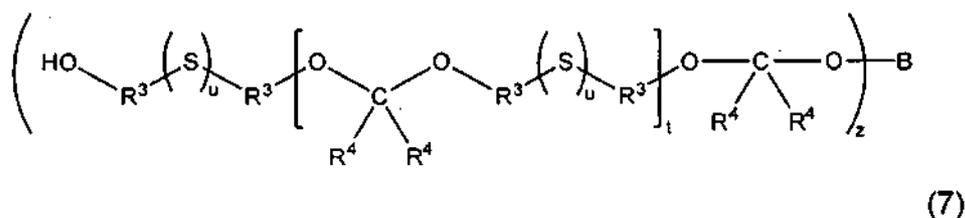
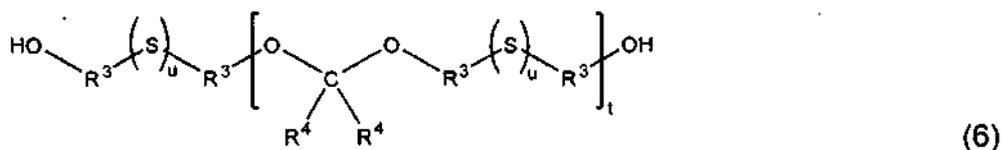
2. Un aducto de poliformal terminado en amina que comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

40

- (a) un polímero de poliformal con modificación terminal que comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

- (i) un poliformal poliol seleccionado entre un poliol de Fórmula (6), un poliol de Fórmula (7) y una combinación

de los mismos:

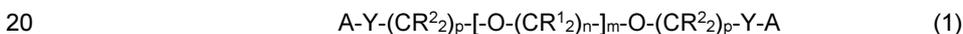


en las que:

- 5 cada t es independientemente un número entero seleccionado de 1 a 50;
 cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;
 cada R³ se selecciona independientemente de alcanodiilo C₂₋₆;
 10 cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂ y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y
 B representa el núcleo de un poliol z-valente B(OH)_z, en el que z es un número entero de 3 a 6; y

- 15 (ii) un compuesto que comprende un grupo terminal seleccionado entre un grupo etilénicamente insaturado, un grupo isocianato y un grupo epoxi; y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo terminales de los polioles de Fórmula (6) y Fórmula (7); y

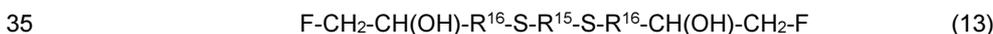
(b) una poliamina de Fórmula (1):



en la que:

- 25 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;
 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 30 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

3. Un aducto de politioéter terminado en amina seleccionado entre un aducto de Fórmula (13), un aducto de Fórmula (14) y una combinación de los mismos:



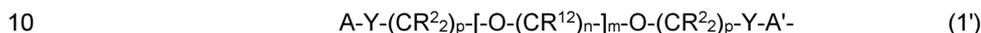
en las que:

- 40 cada R¹⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₁₀, oxialcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y $-\left[\text{CHR}^{17}\right]_s-\text{X}-\left[\text{CHR}^{17}\right]_r-$; en la que
 cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 45 cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH- y -NR- en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 50 r es un número entero de 2 a 10;

cada R¹⁶ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₃₋₂₀ y oxialcanodiilo C₃₋₂₀; B representa el núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(V)_z, en el que:

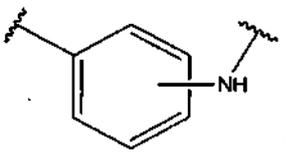
5 z es un número entero de 3 a 6; y
cada V comprende un grupo que es reactivo con un grupo epoxi;

cada V' comprende un resto resultante de la reacción de V con un grupo epoxi; y
cada F es independientemente un grupo terminado en amina de Fórmula (1'):



en la que:

15 m es un número entero de 0 a 4;
cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
A es fenilo sustituido con amino;
-A'- es

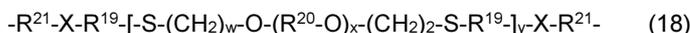


20

cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

25

4. El aducto de politioéter terminado en amina de la reivindicación 3, en el que cada -R¹⁶-S-R¹⁵-S-R¹⁶- tiene la estructura de Fórmula (18):



30

en la que:

35 cada R¹⁹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₁₀, oxialcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈,
alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $-\text{[(CHR}^{17})_s\text{-X]}_q\text{-(CHR}^{17})_r\text{-}$; en donde

35

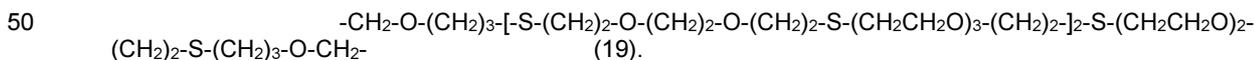
40 cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR- en donde R se selecciona entre hidrógeno
y metilo;
s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5; y
r es un número entero de 2 a 10;

40

45 cada w es independientemente un número entero de 2 a 6;
x es un número entero de 0 a 50;
y es un número entero de 1 a 60;

45

cada R²⁰ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₃₋₂₀ y oxialcanodiilo C₃₋₂₀; y
cada R²¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₃₋₂₀ y oxialcanodiilo C₃₋₂₀ o
en donde cada -R¹⁶-S-R¹⁵-S-R¹⁶- tiene la estructura de Fórmula (19):

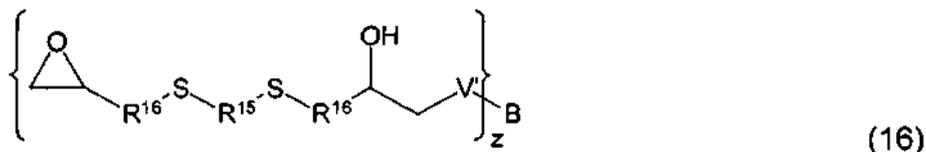


50

5. Un aducto de politioéter terminado en amina que comprende

55 (I) los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un politioéter terminado en epoxi seleccionado entre un politioéter de Fórmula (15), un politioéter de Fórmula (16) y una combinación de los mismos;



en las que:

5 cada R¹⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₁₀, oxialcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $-\text{[(CHR}^{17})_s\text{-X]}_q\text{-(CHR}^{17})_r\text{-}$; en donde:

cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;

10 cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR- en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

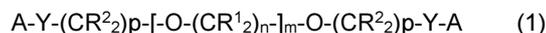
r es un número entero de 2 a 10;

15 cada R¹⁶ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₃₋₂₀ y oxialcanodiilo C₃₋₂₀; B representa el núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(V)_z, en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y

20 V comprende un grupo que es reactivo con un grupo epoxi; y V' comprende un resto resultante de la reacción de V con un grupo epoxi; y

(b) una poliamina de Fórmula (1):



25

en la que:

m es un número entero de 0 a 4;

cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;

30 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;

cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;

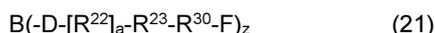
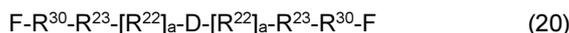
cada Y se selecciona independientemente entre O y S;

cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y

35 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃, o

(II) los productos de reacción de los reactivos (a) y (b) en los que los reactivos comprenden además un catalizador de ácido carboxílico tal como ácido salicílico.

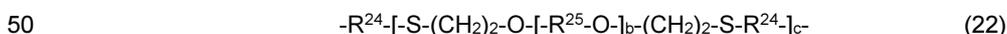
40 6. Un aducto de politioéter terminado en amina seleccionado entre un aducto de Fórmula (20), un aducto Fórmula (21) y una combinación de los mismos:



45

en las que:

D tiene la estructura de Fórmula (22);



en la que:

cada R²⁴ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo

C₆₋₁₀, -[(CH₂)_s-X]_q-(CH₂)_r- y -[(CH₂)_s-X]_q-(CH₂)_r- en donde al menos un grupo -CH₂- está sustituido con un grupo metilo;

cada R²⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y -[(CH₂)_s-X]_q-(CH₂)_r-;

5 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada b es independientemente un número entero de 0 a 10;

cada c es independientemente un número entero de 1 a 60;

cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;

10 cada q es independientemente un número entero de 0 a 5; y

cada r es independientemente un número entero de 2 a 10;

cada a se selecciona independientemente entre 0 y 1;

cada R²² es independientemente -S-(CH₂)₂-[O-R²⁵]_b-O-;

15 cada R^{23'} se selecciona independientemente entre -S- y -S-(CH₂)_{2+d}-O-R^{26'}- cuando a es 0, o entre -(CH₂)₂-S-R^{26'}- cuando a es 1, en donde:

cada d es independientemente un número entero de 0 a 10; y

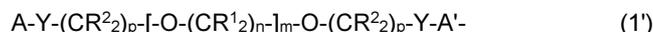
20 cada R²⁶ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₆ y alcanodiilo C₁₋₆ sustituido en donde el al menos un sustituyente se selecciona entre -O- y -NR- en donde R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁₋₆;

B es un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(R)_z en el que:

25 cada R se selecciona independientemente entre un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo -SH y un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo -CH=CH₂; y z es un número entero de 3 a 6; y

30 cada R³⁰ es independientemente un resto seleccionado entre un resto derivado de un diisocianato y un resto derivado de un grupo etilénicamente insaturado; y

cada F es independientemente un grupo terminado en amina de Fórmula (1'):



35 en la que:

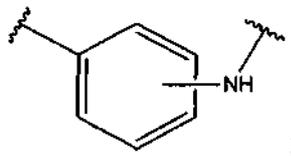
m es un número entero de 0 a 4;

cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;

cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;

40 A es fenilo sustituido con amino;

-A' es



45 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;

cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y

cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

50 7. Un aducto de polioéter terminado en amina que comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un polioéter terminado en isocianato que comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

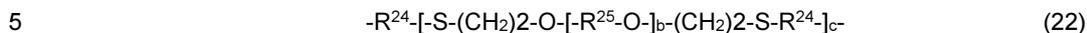
55 (i) un polioéter seleccionado entre un polioéter de Fórmula (23), un polioéter de Fórmula (24) y una combinación de los mismos:



60 B(-D-[R²²]_a-R²³)_z (24)

en las que:

D tiene la estructura de Fórmula (22);



en la que:

10 cada R^{24} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$ y $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$ en donde al menos un grupo $-CH_2-$ está sustituido con un grupo metilo;

15 cada R^{25} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y $-[(CH_2)_s-X]_q-(CH_2)_r-$;

15 cada X se selecciona independientemente entre $-O-$, $-S-$ y $-NR-$, en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

15 cada b es independientemente un número entero de 0 a 10;

15 cada c es independientemente un número entero de 1 a 60;

15 cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;

20 cada q es independientemente un número entero de 0 a 5; y

20 cada r es independientemente un número entero de 2 a 10;

25 cada a se selecciona independientemente entre 0 y 1;

25 cada R^{22} es independientemente $-S-(CH_2)_2-[O-R^{25}]_b-O-$;

25 cada R^{23} se selecciona independientemente entre $-SH$ y $-S-(CH_2)_{2+d}-O-R^{26}$ cuando a es 0, o entre $-(CH_2)_2-S-R^{26}$ cuando a es 1, en donde:

30 cada d es independientemente un número entero de 0 a 10; y

30 cada R^{26} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-6} y alquilo C_{1-6} sustituido en donde el al menos un sustituyente se selecciona entre $-OH$ y $-NHR$ en donde R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;

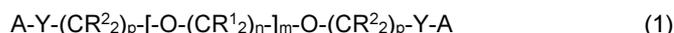
B es un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente $B(R)_z$ en el que:

35 cada R se selecciona independientemente entre un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo $-SH$ y un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo $-CH=CH_2$; y

35 z es un número entero de 3 a 6; y

40 (ii) un diisocianato; y

(b) una poliamina de Fórmula (1):



en la que:

45 m es un número entero de 0 a 4;

45 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;

50 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;

50 cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;

50 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;

50 cada R^1 se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C_{1-3} ; y

50 cada R^2 se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C_{1-3} .

55 8. Un aducto de polioéter terminado en amina que comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un polioéter terminado en isocianato que comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

60 (i) un ditiol de Fórmula (17):



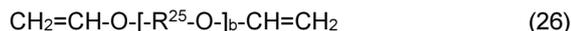
en la que:

R^{15} se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} ,

heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y $-\text{[(CHR}^{17}\text{)]}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^{17}\text{)]}_r\text{-}$; en la que:

5 cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH-, y -NR- en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 r es un número entero de 2 a 10;

10 (ii) un divinil éter de Fórmula (26):



15 en la que:

cada R²⁵ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈,
 20 alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y $-\text{[(CH}_2\text{)]}_s\text{-X-]}_q\text{-(CH}_2\text{)]}_r\text{-}$; en donde:

20 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;
 cada q es independientemente un número entero de 0 a 5; y
 cada r es independientemente un número entero de 2 a 10; y
 25 cada b es independientemente un número entero de 0 a 10; y

(iii) un diisocianato; y

(b) una poliamina de Fórmula (1):



en la que:

35 m es un número entero de 0 a 4;
 cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;
 cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;
 cada Y se selecciona independientemente entre O y S;
 40 cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y
 cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

9. El aducto de politioéter terminado en amina de la reivindicación 8, en el que el politioéter terminado en isocianato (a) comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden además un agente de polifuncionalización B(R⁸)_z, en donde:

45 B es un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(R⁸)_z;
 cada R⁸ comprende independientemente un grupo seleccionado entre un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo -SH y un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo -CH=CH₂; y
 50 z se selecciona independientemente entre un número entero de 3 a 6.

10. El aducto de politioéter terminado en amina de la reivindicación 8, en donde el politioéter terminado en isocianato comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden además un alquil ω-alqueniil éter de Fórmula (27):



en la que:

60 d es un número entero de 0 a 10; y
 R²⁶ se selecciona entre alquilo C₁₋₆ y alquilo C₁₋₆ sustituido en donde los uno o más sustituyentes se seleccionan entre -OH y -NHR en donde R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁₋₆ o que comprenden además un alquil ω-alqueniil éter de Fórmula (27) que es 4-hidroxitil vinil éter.

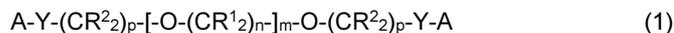
11. Una composición que comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

65 (a) un aducto terminado en amina de cualquiera de las reivindicaciones anteriores; y

(b) un prepolímero terminado en isocianato.

12. Una composición que comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

- 5 (a) un prepolímero terminado en isocianato seleccionado entre un prepolímero de poliformal terminado en isocianato, un prepolímero de polioéter terminado en isocianato y una combinación de los mismos; y
 (b) una poliamina de Fórmula (1):



10

en la que:

m es un número entero de 0 a 4;

cada n es independientemente un número entero de 1 a 4;

15

cada p es independientemente un número entero de 1 a 4;

cada A es independientemente fenilo sustituido con amino;

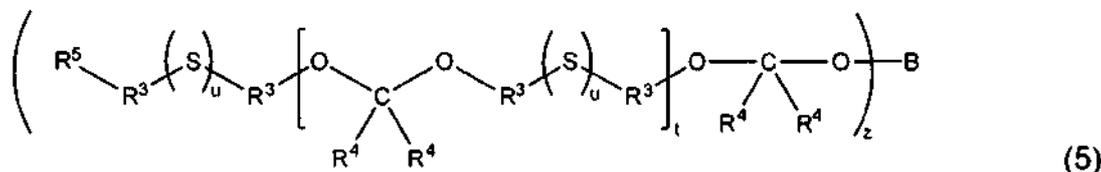
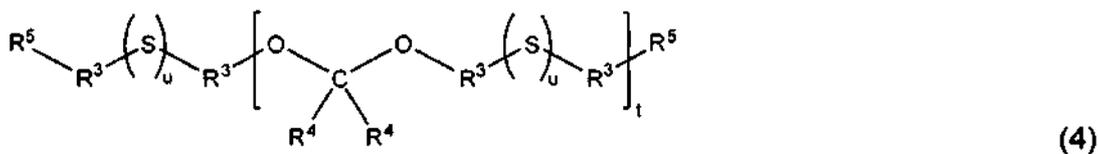
cada Y se selecciona independientemente entre O y S;

cada R¹ se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y

20

cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

13. La composición de la reivindicación 12, en la que el prepolímero de poliformal terminado en isocianato se selecciona entre un prepolímero de Fórmula (4), un prepolímero de Fórmula (5) y una combinación de los mismos:



25

en las que:

cada t es independientemente un número entero seleccionado de 1 a 50;

cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;

30

cada R³ es independientemente alcanodiilo C₂₋₆;

cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂ y arilo C₆₋₁₂ sustituido;

35

B representa el núcleo de un poliol z-valente B(OH)_z, en donde z es un número entero de 3 a 6; y

cada R⁵ es -OR⁵ en donde R⁵ comprende un grupo terminado en isocianato o

en donde el prepolímero de polioéter terminado en isocianato comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

(a) un polioéter terminado en tiol que comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

40

(i) un ditiol de Fórmula (17):



45

en la que:

R¹⁵ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y $[-(CHR^{17})_s-X]_q-(CHR^{17})_r$; en donde:

cada R¹⁷ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;

50

cada X se selecciona independientemente entre O, S, -NH- y -NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 r es un número entero de 2 a 10; y

5 (ii) un divinil éter de Fórmula (26):



en la que:

10 cada R^{25} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} ,
 alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y $-(\text{CH}_2)_s-\text{X}-[\text{q}-(\text{CH}_2)_r]$; en donde:

15 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en donde R se selecciona entre
 hidrógeno y metilo;

cada s es independientemente un número entero de 2 a 6;

cada q es independientemente un número entero de 0 a 5;

y

cada r es independientemente un número entero de 2 a 10;

20 y

cada b es independientemente un número entero de 0 a 10;

25 (iii) un alquil ω -alquenil éter de Fórmula (27):



en la que:

30 d es un número entero de 0 a 10; y

R^{26} se selecciona entre alquilo C_{1-6} y alquilo C_{1-6} sustituido en donde los uno o más sustituyentes se
 seleccionan entre -OH y -NHR en donde R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ; y

35 (iv) un agente de polifuncionalización $\text{B}(\text{R}^8)_z$, en el que:

B es un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente $\text{B}(\text{R}^8)_z$;

cada R^8 comprende independientemente un grupo seleccionado entre un grupo que comprende un
 grupo terminal que es reactivo con un grupo -SH y un grupo que comprende un grupo terminal que es
 reactivo con un grupo $-\text{CH}=\text{CH}_2$; y

40 z se selecciona independientemente entre un número entero de 3 a 6; y

(b) un diisocianato.

45 14. Un orificio sellado que se sella con un sellador que comprende la composición de una cualquiera de las
 reivindicaciones 11 y 12.

15. Un método para sellar un orificio que comprende aplicar un sellador que comprende la composición de una
 cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12 al orificio y curar el sellador.

50 16. Una composición que comprende

(a) un aducto terminado en amina flexible de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10; y

(b) un prepolímero terminado en isocianato.

55 17. Uso de la composición de la reivindicación 16 como sellador.

