

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 833**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 18/32** (2006.01)  
**C08G 18/38** (2006.01)  
**C08G 18/52** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/75** (2006.01)  
**C09J 175/02** (2006.01)  
**C08G 18/77** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2012 PCT/US2012/056452**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13043946**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2012 E 12769828 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2758442**

54 Título: **Poliureas que contienen azufre y métodos de uso**

30 Prioridad:

**22.09.2011 US 201113239792**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CAI, JUEXIAO;  
HOBBS, STEPHEN J.;  
ITO, MARFI;  
MORAVEK, SCOTT J. y  
LILN, RENHE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 644 833 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

Poliureas que contienen azufre y métodos de uso

- 5 La presente divulgación se refiere a composiciones de poliurea que contienen azufre y a los métodos de uso de las composiciones como sellantes, y en particular, como sellantes aeroespaciales a una baja gravedad específica.

10 Los prepolímeros que contienen azufre terminados en isocianato son útiles en aplicaciones como sellantes de aviación y aeroespaciales. Cuando se curan con aminas aromáticas y/o con aductos terminados en una amina aromática, las composiciones curadas resultantes muestran una larga vida útil, un elevado alargamiento y resistencia a la tracción y una excelente resistencia al combustible.

15 La Patente de EE.UU. nº 7.879.955 desvela sistemas de poliurea que consisten en dos partes: una parte que contiene un prepolímero de politioéter terminado en isocianato obtenido a partir de la reacción de un poliol con un difenilmetan diisocianato modificado (MDI modificado); y una segunda parte que contiene un politioéter terminado en amina. A pesar de que el sistema curado muestra una resistencia al combustible y un alargamiento y una resistencia a la tracción excelentes, la vida útil de la composición mixta tiende a ser corta, por ejemplo, menor de aproximadamente 5 minutos. La corta vida útil y la concomitante elevada viscosidad requieren el uso de un equipo de mezcla especial que limita la utilidad del sistema. Se cree que la corta vida útil es debida a las grandes cantidades de isocianato monomérico y de amina monomérica sin reaccionar en la formulación. Por ejemplo, las patentes referenciadas anteriormente divulgan métodos para la formación de politioéteres terminados en isocianato mediante la reacción de 1 mol de un politioéter terminado en tiol con 8 moles de metileno difenil diisocianato (MDI), lo que da como resultado un gran exceso de monómero de MDI libre sin reaccionar en el producto de la reacción. Además, las patentes referenciadas anteriormente divulgan métodos para la formación de politioéteres terminados en amina mediante la reacción de 1 mol de un politioéter terminado en epoxi con 2 moles de dimetilololueno (Ethacure® 300) a 82 °C (180 °F) durante 8 horas. En estas condiciones, queda una cantidad significativa de amina aromática sin reaccionar. Cuando se mezcla el sistema de dos partes, el MDI libre reacciona rápidamente con la amina aromática libre, dando como resultado la corta vida útil del sistema. Una composición de poliurea que tenga una vida útil más larga eliminaría la necesidad de un equipo de mezcla especial cuando se aplica la formulación.

20 En los sistemas de isocianato basado en IPDI, la reactividad diferencial de los isocianatos primarios y secundarios puede ser controlada mediante la selección del catalizador. Por ejemplo, los catalizadores básicos tales como trietilamina y triclorofosfina favorecen la reacción de un tiol con el isocianato primario a aproximadamente dos veces la velocidad del isocianato secundario. El uso de tri(acetilacetato) de hierro (III) (Fe(acac)<sub>3</sub>) como catalizador en los sistemas de hidroxilo (por ejemplo, los sistemas en los que el poliisocianato se hace reaccionar con un aducto terminado en hidroxilo) invierte la reactividad de forma que el isocianato secundario reacciona a aproximadamente dos veces la velocidad del isocianato primario, Lomolder et al., J Coatings Technology 1997, 69 (868), 51-57; Publicación de Solicitud de EE.UU. nº 2003/0125500. Este comportamiento da como resultado una química de la reacción más controlada.

40 El documento US 2010/0184899 A1 se refiere a tioéteres con son los productos de la reacción de a) un compuesto orgánico  $\alpha,\omega$ -dihalo, a) un sulfhidruro metálico, c) un hidróxido metálico y opcionalmente un agente de polifuncionalización, tal como un compuesto orgánico trihalo. También están incluidas las variantes de estos tioéteres protegidas con isocianato. También se describen composiciones curables, tales como composiciones de recubrimiento y sellantes, que contienen los tioéteres.

50 La vida útil más larga de las composiciones de poliurea puede conseguirse mediante la eliminación del isocianato libre en el prepolímero terminado en isocianato y de la amina libre en el politioéter terminado en amina. Para eliminar el isocianato libre en el componente de politioéter terminado en isocianato, se hace reaccionar un diisocianato aromático que tiene un primer grupo isocianato y un segundo grupo isocianato, en los que la reactividad del primer grupo isocianato con un grupo tiol es mayor de la reactividad del segundo grupo isocianato con el grupo tiol, tal como tolueno diisocianato o isoforona diisocianato con un polímero que contiene azufre terminado en tiol, en unas condiciones de reacción controladas usando un catalizador metálico de acetilacetato. Para eliminar la amina libre en el componente de politioéter terminado en amina, las condiciones de la reacción se controlan de forma que se consuma toda la amina.

60 En un primer aspecto de la presente divulgación, se proporcionan composiciones que comprenden: (a) un prepolímero de poliisocianato seleccionado entre las siguientes fórmulas (1), (1'), (2) y (2') y que comprende el producto de la reacción de los reactivos que comprenden: (i) un diisocianato que tiene un primer grupo isocianato y un segundo grupo isocianato, en los que la reactividad del primer grupo isocianato con un grupo tiol es mayor de la reactividad del segundo grupo isocianato con el grupo tiol; y (ii) un polímero que contiene azufre terminado en tiol; en los que la proporción molar entre los grupos isocianato y los grupos tiol es de desde aproximadamente 2,1:1 hasta aproximadamente 2,5:1; y (b) una poliamina seleccionada entre una poliamina aromática, un aducto de politioéter terminado en una amina aromática y una combinación de los mismos.

65 En un segundo aspecto de la presente divulgación se proporcionan aperturas selladas que son selladas con un

sellante que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación.

En un tercer aspecto de la presente divulgación se proporcionan métodos para el sellado de una apertura que comprenden la aplicación en la apertura de un sellante que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación, y el curado del sellante aplicado.

La presente divulgación también se refiere a métodos para la elaboración de prepolímeros de poliisocianato, de aductos terminados en amina y de composiciones de poliurea que comprenden un prepolímero de poliisocianato y una poliamina aromática y/o un aducto terminado en una amina aromática.

Los expertos en la materia comprenderán que los dibujos descritos en el presente documento tienen únicamente fines ilustrativos. Los dibujos no pretenden limitar el ámbito de la presente divulgación.

La **Figura 1** muestra un ejemplo de una reacción para la preparación de un prepolímero de poliformal de tiodiglicol terminado en 4,4'-metileno diciclohexil diisocianato ( $H_{12}$ MDI)

Un guión ("-") que no esté entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de unión de un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo,  $-CONH_2$  está unido a otra fracción química a través del átomo de carbono.

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

"Aldehído" se refiere a un compuesto de la fórmula  $CH(O)R$  en la que R es hidrógeno o un grupo hidrocarbonado tal como un grupo alquilo, según se define en el presente documento. En ciertas realizaciones, el aldehído es aldehído  $C_{1-10}$ , aldehído  $C_{1-6}$ , aldehído  $C_{1-4}$ , aldehído  $C_{1-3}$  y en ciertas realizaciones, aldehído  $C_{1-2}$ . En ciertas realizaciones, el aldehído es formaldehído. En ciertas realizaciones del aldehído, R se selecciona entre hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$ , fenilalquilo  $C_7-C_{12}$ , fenilalquilo  $C_7-C_{12}$  sustituido, cicloalquilalquilo  $C_6-C_{12}$ , cicloalquilalquilo  $C_6-C_{12}$  sustituido, cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{12}$  sustituido, arilo  $C_6-C_{12}$  y arilo  $C_6-C_{12}$  sustituido.

"Alcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo hidrocarbonado acíclico saturado, de cadena ramificada o lineal que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono ( $C_{1-18}$ ), entre 1-14 átomos de carbono ( $C_{1-14}$ ), entre 1-6 átomos de carbono ( $C_{1-6}$ ), de 1 a 4 átomos de carbono ( $C_{1-4}$ ) o entre 1 y 3 átomos hidrocarbonados ( $C_{1-3}$ ). En ciertas realizaciones, el alcanodiilo es alcanodiilo  $C_2-C_{14}$ , alcanodiilo  $C_2-C_{10}$ , alcanodiilo  $C_2-C_8$ , alcanodiilo  $C_2-C_6$ , alcanodiilo  $C_2-C_4$  y en ciertas realizaciones, alcanodiilo  $C_2-C_3$ . Algunos ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metan-diilo ( $-CH_2-$ ), etan-1,2-diilo ( $-CH_2CH_2-$ ), propan-1,3-diilo e isopropan-1,2-diilo (por ejemplo,  $-CH_2CH_2CH_2-$  y  $-CH(CH_3)CH_2-$ ), butan-1,4-diilo ( $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ), pentan-1,5-diilo ( $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ), hexan-1,6-diilo ( $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ), heptan-1,7-diilo, octan-1,8-diilo, nonan-1,9-diilo, decan-1,10-diilo, dodecan-1,12-diilo, y similares.

"Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, en los que cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en el presente documento. En ciertas realizaciones, cada grupo cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo es  $C_{3-6}$ ,  $C_{5-6}$  y en ciertas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En ciertas realizaciones, cada grupo alquilo y/o alcanodiilo es  $C_{1-6}$ ,  $C_{1-4}$ ,  $C_{1-3}$  y en ciertas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo o etan-1,2-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcanocicloalcano  $C_4-C_{18}$ , alcanocicloalcano  $C_4-C_{16}$ , alcanocicloalcano  $C_4-C_{12}$ , alcanocicloalcano  $C_4-C_8$ , alcanocicloalcano  $C_6-C_{12}$ , alcanocicloalcano  $C_6-C_{10}$  y en ciertas realizaciones, alcanocicloalcano  $C_6-C_9$ . Algunos ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

"Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiilo es alcanocicloalcanodiilo  $C_4-C_{18}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_4-C_{16}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_4-C_{12}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_4-C_8$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_6-C_{12}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_6-C_{10}$  y en ciertas realizaciones, alcanocicloalcanodiilo  $C_6-C_9$ . Algunos ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexan-1,5-diilo y ciclohexilmetan-4,4'-diilo.

"Alcanoareno" se refiere a un grupo hidrocarbonado que tiene uno o más grupos arilo y/o arenodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, en los que arilo, arenodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen aquí. En ciertas realizaciones, cada grupo arilo y/o arenodiilo es  $C_{6-12}$ ,  $C_{6-10}$  y en ciertas realizaciones, fenilo o bencenodiilo. En ciertas realizaciones, cada grupo alquilo y/o alcanodiilo es  $C_{1-6}$ ,  $C_{1-4}$ ,  $C_{1-3}$  y en ciertas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo o etan-1,2-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo alcanoareno es alcanoareno  $C_4-C_{18}$ , alcanoareno  $C_4-C_{16}$ , alcanoareno  $C_4-C_{12}$ , alcanoareno  $C_4-C_8$ , alcanoareno  $C_6-C_{12}$ , alcanoareno  $C_6-C_{10}$  y en ciertas realizaciones, alcanoareno  $C_6-C_9$ . Algunos ejemplos de grupos alcanoareno incluyen difenil metano.

"Alcanoarenodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanoareno. En ciertas realizaciones, el grupo alcanoarenodiilo es alcanoarenodiilo  $C_4-C_{18}$ , alcanoarenodiilo  $C_4-C_{16}$ , alcanoarenodiilo  $C_4-C_{12}$ , alcanoarenodiilo  $C_4-$

C<sub>8</sub>, alcanoarenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, alcanoarenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y en ciertas realizaciones, alcanoarenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>. Algunos ejemplos de grupos alcanoarenodiilo incluyen difenil metan-4,4'-diilo.

5 "Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, en los que cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en el presente documento. En ciertas realizaciones, cada grupo cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo es C<sub>3-6</sub>, C<sub>5-6</sub> y en ciertas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En ciertas realizaciones, cada grupo alquilo y/o alcanodiilo es C<sub>1-6</sub>, C<sub>1-4</sub>, C<sub>1-3</sub> y en ciertas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo o etan-1,2-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcanocicloalcano C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, alcanocicloalcano C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, alcanocicloalcano C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, alcanocicloalcano C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, alcanocicloalcano C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, alcanocicloalcano C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y en ciertas realizaciones, alcanocicloalcano C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>. Algunos ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

15 "Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiilo es alcanocicloalcanodiilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y en ciertas realizaciones, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>. Algunos ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.

20 "Alcoxi" se refiere a un grupo -OR en el que R es alquilo según 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 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y en ciertas realizaciones, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

25 "Alquilo" se refiere a un monorradical de un grupo hidrocarbonado saturado acíclico, de cadena ramificada o lineal 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 desde 1 hasta 3 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y en ciertas realizaciones, alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. Algunos ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo, y similares. En ciertas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y en ciertas realizaciones, alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>.

30 "Arenodiilo" se refiere un dirradical de un grupo aromático monocíclico o policíclico. Algunos ejemplos de grupos arenodiilo incluyen benceno-diilo y naftaleno-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo arenodiilo es arenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, arenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, arenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> y en ciertas realizaciones, benceno-diilo.

35 "Ariilo" se refiere a un radical hidrocarbonado aromático monovalente obtenido mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno de un único átomo de carbono de un sistema anular aromático parental. Ariilo engloba anillos aromáticos carbocíclicos de 5 y 6 miembros, por ejemplo, benceno; sistemas anulares bicíclicos en los que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, naftaleno, indano y tetralina; y sistemas anulares tricíclicos en los que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, fluoreno. Ariilo engloba múltiples sistemas anulares que tienen al menos un anillo carbocíclico aromático condensado con al menos un anillo carbocíclico aromático, un anillo de cicloalquilo o un anillo de heterocicloalquilo. Por ejemplo, ariilo incluye anillos aromáticos carbocíclicos de 5 y 6 miembros condensados con un anillo de heterocicloalquilo de entre 5 y 7 miembros que contiene uno o más heteroátomos elegidos entre N, O y S. Para dichos sistemas anulares bicíclicos condensados, en los que únicamente uno de los anillos es un anillo carbocíclico aromático, el punto de unión puede estar en el anillo carbocíclico aromático o en el anillo de heterocicloalquilo. Algunos ejemplos de grupos ariilo incluyen, pero no se limitan a, los grupos obtenidos a partir de aceantrileno, acenaftileno, acefenantrileno, antraceno, azuleno, benceno, criseno, coroneno, fluorantheno, 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 ariilo puede tener desde 6 hasta 20 átomos de carbono y en ciertas realizaciones, desde 6 hasta 12 átomos de carbono. Ariilo, sin embargo, no engloba ni se solapa en forma alguna con heteroarilo, definido por separado en el presente documento. Por lo tanto, un sistema anular múltiple en el que uno o más anillos carbocíclicos aromáticos están condensados con un anillo de heterocicloalquilo aromático, es un heteroarilo, no un ariilo, según se define en el presente documento. En ciertas realizaciones, un grupo ariilo es fenilo.

55 "Cicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo hidrocarbonado saturado monocíclico o policíclico. En ciertas realizaciones, el grupo cicloalcanodiilo es cicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> y en ciertas realizaciones, cicloalcanodiilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>. Algunos ejemplos de grupos cicloalcanodiilo incluyen ciclohexan-1,4-diilo, ciclohexan-1,3-diilo y ciclohexan-1,2-diilo.

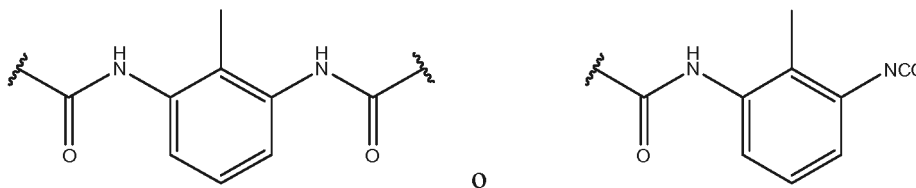
60 "Cicloalquilo" se refiere a un grupo saturado monorradical hidrocarbonado monocíclico o policíclico. En ciertas realizaciones, el grupo cicloalquilo es cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> y en ciertas realizaciones, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>.

65 "Cicloalquilalquilo" se refiere a un grupo alquilo en el que uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un grupo cicloalquilo. En ciertas realizaciones del grupo cicloalquilalquilo, un átomo de hidrógeno del átomo de carbono

terminal de un grupo alquilo está sustituido por un grupo cicloalquilo. En ciertas realizaciones del cicloalquilalquilo, el grupo cicloalquilo es un grupo cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, en ciertas realizaciones un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> y en ciertas realizaciones, un grupo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo. En ciertas realizaciones, la porción de alcanodiilo de un grupo cicloalquilalquilo puede ser, por ejemplo, alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, propan-1,3-diilo, etan-1,2-diilo o metan-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo cicloalquilalquilo es cicloalquilalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>. Por ejemplo, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> incluye un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> unido a un grupo ciclopentilo o ciclohexilo.

Un grupo "cicloalquilalcano" se refiere a un grupo hidrocarbonado acíclico saturado, de cadena ramificada o lineal, en el que uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un grupo cicloalcano. En ciertas realizaciones del grupo cicloalquilalcano, un átomo de hidrógeno del átomo de carbono terminal de un grupo alcano lineal está sustituido por un grupo cicloalquilo. En ciertas realizaciones el grupo cicloalquilo es un grupo cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, en ciertas realizaciones un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> y en ciertas realizaciones un grupo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo. La porción de alcano de un grupo cicloalquilalcano puede ser, por ejemplo, alcano C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alcano C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcano C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcano C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, propano, etano o metano. En ciertas realizaciones, un grupo cicloalquilalcano es cicloalquilalcano C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, cicloalquilalcano C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilalcano C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilalcano C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o cicloalquilalcano C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>. Por ejemplo, cicloalquilalcano C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> incluye un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> unido a un grupo ciclopentilo o ciclohexilo.

Un "grupo obtenido a partir de un diisocianato" se refiere a un grupo en el que uno o ambos de los isocianatos del grupo terminal de un diisocianato parental forman un enlace de uretano (-O-C(O)-N(R)-), de tiouretano (-S-C(O)-N(R)-) o de urea (-N(R)-C(O)-N(R)-). El grupo obtenido a partir de un diisocianato incluye los grupos obtenidos a partir de diisocianatos alifáticos y los grupos obtenidos a partir de diisocianatos aromáticos. En ciertas realizaciones, el grupo obtenido a partir de un diisocianato es un grupo obtenido a partir de un diisocianato alifático, y en ciertas realizaciones un grupo obtenido a partir de un diisocianato es un grupo obtenido a partir de un diisocianato aromático. Por ejemplo, un grupo obtenido a partir de 2,6-diisocianatotolueno tiene la estructura:



en la que el grupo está unido a un grupo -O-, -S- o -NR- y es el resultado de la reacción de un grupo isocianato con un grupo hidroxilo, un grupo tio o un grupo amino.

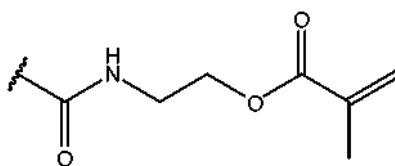
Algunos ejemplos de diisocianatos alifáticos incluyen, 1,6-hexametilen diisocianato, 1,5-diisocianato-2-metilpentano, metil-2,6-diisocianatohexanoato, bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,2,4-trimetilhexan 1,6-diisocianato, 2,4,4-trimetilhexan 1,6-diisocianato, 2,5(6)-bis(isocianatometil)ciclo[2.2.1]heptano, 1,3,3-trimetil-1-(isocianatometil)-5-isocianatociclohexano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, octahidro-4,7-metan-1H-indenodimetil diisocianato y 1,1'-metilen bis(4-isocianatociclohexano) y 4,4'-metilen dicitclohexil diisocianato (H<sub>12</sub>MDI). Algunos ejemplos de diisocianatos aromáticos incluyen 1,3-fenilen diisocianato, 1,4-fenilen diisocianato, 2,6-toluen diisocianato (2,6-TDI), 2,4-toluen diisocianato (2,4-TDI), una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI, 1,5-diisocianatonaftaleno, óxido de difenilo 4,4'-diisocianato, 4,4'-metilendifenil diisocianato (4,4'-MDI), 2,4'-metilendifenil diisocianato (2,4'-MDI), 2,2'-diisocianatodifenilmetano (2,2'-MDI), difenilmetan diisocianato (MDI), 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilén isocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilén diisocianato, 1-[(2,4-diisocianatofenil)metil]-3-isocianato-2-metil benceno y 2,4,6-triisopropil-m-fenilén diisocianato.

Algunos ejemplos de diisocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático incluyen bis(isocianatoetil)benceno, α,α',α'-tetrametilxilen diisocianato, 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 los grupos isocianato unidos directamente al anillo aromático incluyen fenilén diisocianato, etilfenilén diisocianato, isopropilfenilén diisocianato, dimetilfenilén diisocianato, dietilfenilén diisocianato, diisopropilfenilén diisocianato, naftalen diisocianato, metilnaftalen diisocianato, bifenil diisocianato, 4,4'-difenilmetan diisocianato, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, difenil éter diisocianato, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, benzofenona diisocianato, carbazol diisocianato, etilcarbazol diisocianato, diclorocarbazol diisocianato, 4,4'-difenilmetan diisocianato, p-fenilén diisocianato, 2,4-toluen diisocianato y 2,6-toluen diisocianato.

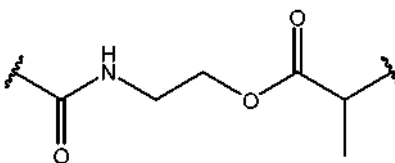
Algunos ejemplos de diisocianatos alicíclicos incluyen isoforona diisocianato, ciclohexan diisocianato, metilciclohexan diisocianato, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano,

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.

Un "grupo obtenido a partir de un monoisocianato insaturado etilénicamente activado" se refiere a un grupo en el que el grupo isocianato de un monoisocianato insaturado etilénicamente parental activado forma un enlace de uretano, de tiouretano o de urea, y el grupo insaturado etilénicamente activado está unido a otra fracción, o que no está unido a otra fracción. En ciertas realizaciones, un grupo obtenido a partir de un isocianato insaturado etilénicamente activado se refiere a un grupo en el que un grupo isocianato de un monoisocianato insaturado etilénicamente parental activado forma un enlace de uretano, de tiouretano o de urea y el grupo insaturado etilénicamente activado no está unido a otra fracción. Por ejemplo, un grupo obtenido a partir del monoisocianato 2-metacrilato de isocianatoetilo insaturado etilénicamente activado puede tener la estructura:



en la que el carbonilo está unido a-O-, -S- o -NR- para formar un grupo uretano, tiouretano o urea, respectivamente. En ciertas realizaciones, un grupo obtenido a partir de un isocianato insaturado etilénicamente se refiere a un grupo en el que un grupo isocianato de un monoisocianato insaturado etilénicamente parental activado forma un enlace de uretano, de tiouretano o de urea y el grupo insaturado etilénicamente está unido a otra fracción. Por ejemplo, en dichas realizaciones, un grupo obtenido a partir del monoisocianato 2-metacrilato de isocianatoetilo insaturado etilénicamente activado tiene la estructura:



en la que el carbonilo está unido -O-, -S- o -NR- para formar un grupo uretano, tiouretano o urea y el último grupo vinilo está unido a otra fracción.

Algunos grupos que son reactivos con un grupo epoxi incluyen grupos amino. En dichas realizaciones, un grupo V que comprende un grupo que es reactivo con un grupo epoxi puede tener la fórmula -V-NH<sub>2</sub>; y una fracción resultante de la reacción de V con un grupo epoxi puede tener la fórmula -V-NH-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-.

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

"Heteroarenodiilo" se refiere a un grupo arenodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono están sustituidos por un heteroátomo, tal como N, O, S o P. En ciertas realizaciones del heteroarenodiilo, 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 están sustituidos por un heteroátomo, tal como N, O, S o P. En ciertas realizaciones del heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

"Heteroalcanoarenodiilo" se refiere a un grupo alcanoarenodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono están sustituidos por un heteroátomo, tal como N, O, S o P. En ciertas realizaciones del 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 están sustituidos por un heteroátomo, tal como N, O, S o P. En ciertas realizaciones del heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

"Cetona" se refiere a un compuesto de la fórmula CO(R)<sub>2</sub>, en la que cada R es un grupo hidrocarbonado. En ciertas realizaciones de una cetona, cada R se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>,

fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 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.

5 "Oxialcanodiilo" se refiere a un grupo alcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono y algunos de los átomos de los grupos unidos al uno o más átomos de carbono están sustituidos por un átomo de oxígeno. En ciertas realizaciones del oxialcanodiilo, las formas oxien no estarán adyacentes a otros átomos de oxígeno. En ciertas realizaciones, oxialcanodiilo es oxialcanodiilo C<sub>2-10</sub>, oxialcanodiilo C<sub>2-8</sub>, oxialcanodiilo C<sub>2-6</sub> y en ciertas realizaciones, oxialcanodiilo C<sub>2-4</sub>.

10 "Fenilalquilo" se refiere a un grupo alquilo en el que uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un grupo fenilo. En ciertas realizaciones del fenilalquilo, uno de los átomos de hidrógeno del átomo de carbono terminal de un grupo alquilo lineal está sustituido por un grupo fenilo. En ciertas realizaciones, el grupo fenilalquilo es fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> y en ciertas realizaciones, bencilo.

15 Según se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros. Salvo que se establezca de otro modo, los pesos moleculares son los pesos moleculares medios en número para los materiales poliméricos, indicados como "Mn" según se determinen, por ejemplo, mediante una cromatografía de penetración en gel usando un patrón de poliestireno, de una forma reconocida en la técnica.

20 Como se indica, ciertas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se refieren a aductos flexibles que contienen azufre terminados en amina. Algunos polímeros que contienen azufre incluyen politioéteres, polidisulfuros y polímeros que contienen tanto grupos tioéter como grupos disulfuro. Politioéter se refiere de forma general a un polímero que contiene al menos dos grupos tioéter, por ejemplo, dos grupos -C-S-C-. Polidisulfuro se refiere a un polímero que contiene al menos disulfuro, por ejemplo, disulfuro -C-S-S-C-.

25 Además de al menos dos grupos tioéter y/o disulfuro, los polímeros que contienen azufre polvo proporcionados por la presente divulgación pueden comprender al menos dos grupos formal, acetal, y/o cetal, por ejemplo, al menos disulfuro -O-C(R)<sub>2</sub>-O-, en los que cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido.

30 "Sustituido" se refiere a un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno están sustituidos cada uno independientemente con sustituyentes iguales o diferentes. En ciertas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre halógeno, -S(O)<sub>2</sub>OH, -S(O)<sub>2</sub>-SH, -SR en los que R es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -COOH, -NO<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub> en los que cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, -CN, =O, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -CF<sub>3</sub>, -OH, fenilo, heteroalquilo C<sub>2-6</sub>, heteroarilo C<sub>5-6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y -COR en los que R es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. En ciertas realizaciones, los sustituyentes se eligen entre -OH, -NH<sub>2</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

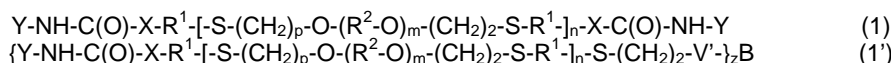
35 40 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden: (a) un prepolímero de poliisocianato que comprende el producto de la reacción de reactivos que comprenden: (i) un diisocianato que tiene un primer grupo isocianato y un segundo grupo isocianato, en los que la reactividad del primer grupo isocianato con un grupo tiol es mayor de la reactividad del segundo grupo isocianato con el grupo tiol; y (ii) un polímero que contiene azufre terminado en tiol; en el que la proporción molar entre los grupos isocianato y los grupos tiol es de desde 2,1:1 hasta 2,5:1; y (b) una poliamina seleccionada entre una poliamina aromática, un aducto de politioéter terminado en amina aromática y una combinación de los mismos.

45 50 En ciertas realizaciones, la proporción molar entre los grupos isocianato y los grupos tiol es de desde 2,1:1 hasta 2,4:1; desde 2,1:1 hasta 2,3:1 y en ciertas realizaciones, desde 2,1:1 hasta 2,2:1. En ciertas realizaciones, la proporción molar entre los grupos isocianato y los grupos tiol es de aproximadamente 2,1:1; de aproximadamente 2,2:1; de aproximadamente 2,3:1; de aproximadamente 2,4:1; y en ciertas realizaciones, de aproximadamente 2,5:1.

55 El prepolímero de poliisocianato se selecciona entre un prepolímero de politioéter terminado en isocianato, un prepolímero de poliformal terminado en isocianato y una combinación de los mismos.

En ciertas realizaciones, un prepolímero de poliisocianato comprende un prepolímero de politioéter terminado en isocianato.

60 El prepolímero de politioéter terminado en isocianato se selecciona entre un politioéter difuncional terminado en isocianato de Fórmula (1), un politioéter multifuncional terminado en isocianato de Fórmula (1') y una combinación de los mismos:



65 en las que:

cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> sustituido en los que los grupos sustituyentes se seleccionan entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alquilocicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y heterocicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}'-]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r\text{-}$ , en la que:

- 5 s es un número entero entre 2 y 6;  
 q es un número entero entre 1 y 5;  
 r es un número entero entre 2 y 10;  
 cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y  
 cada X' se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-,

10 en las que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;  
 cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alquilocicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> y  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}'-]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r\text{-}$ , en la que s, c, r, R<sup>3</sup>, y X' son como se han definido anteriormente;

- 15 m es un número entero entre 0 y 50;  
 n es un número entero entre 1 y 60;  
 p es un número entero entre 2 y 6;

cada X es S;

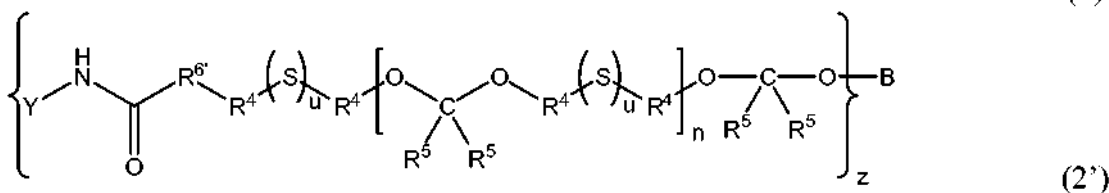
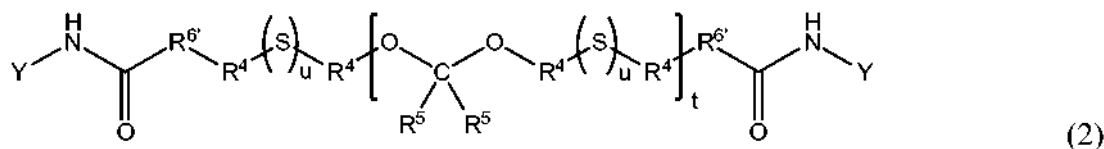
B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(V)<sub>z</sub>, en el que:

- 20 z es un número entero entre 3 y 6; y  
 cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal;  
 cada -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-V- es una fracción obtenida a partir de la reacción de V con un tiol; y  
 cada Y-NH-C(O)- es un grupo obtenido a partir del diisocianato que tiene un primer grupo isocianato y un  
 segundo grupo isocianato, en los que la reactividad del primer grupo isocianato con un grupo tiol es mayor  
 que la reactividad del segundo grupo isocianato con el grupo tiol.

Los politioéteres terminados en isocianato de Fórmula (1) y de Fórmula (1') se divulgan en las Patentes de EE.UU. nº 7.879.955 y 7.622.548 y pueden incluir cualquiera de los politioéteres terminados en isocianato divulgados en las mismas, en las que un politioéter terminado en tiol está terminado en un diisocianato que tiene un primer grupo isocianato y un segundo grupo isocianato, en los que la reactividad del primer grupo isocianato con un grupo tiol es mayor que la reactividad del segundo grupo isocianato con el grupo tiol.

En ciertas realizaciones, un prepolímero de poliisocianato comprende un prepolímero de poliformal terminado en isocianato.

El prepolímero de poliformal terminado en isocianato se selecciona entre un poliformal difuncional terminado en isocianato de Fórmula (2), un poliformal multifuncional terminado en isocianato de Fórmula (2') y una combinación de los mismos:



en las que:

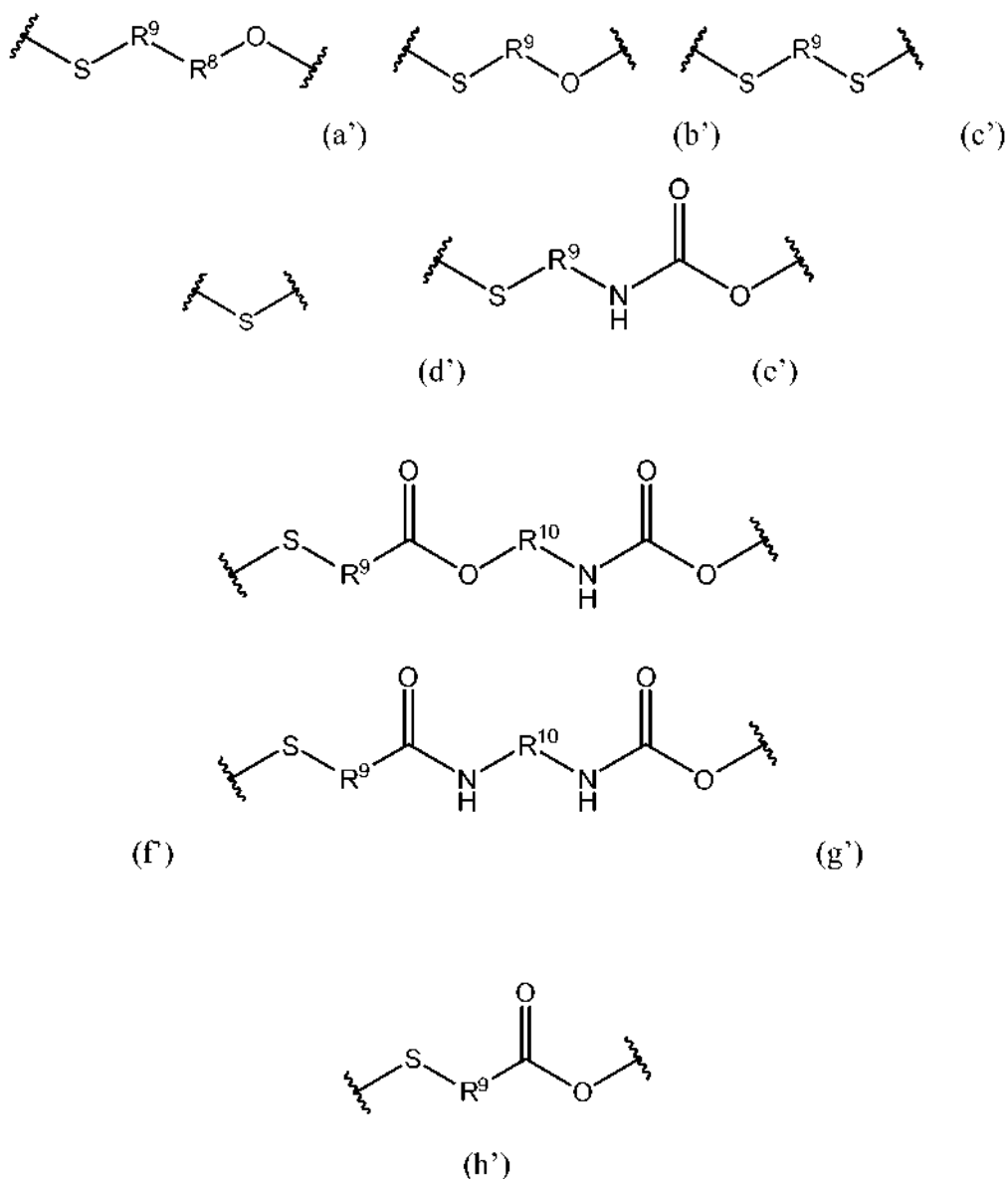
- 45 t es un número entero seleccionado entre 1 y 50;  
 cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;  
 cada R<sup>4</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;  
 cada R<sup>5</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido;  
 50 cada -R<sup>6</sup>'- es un grupo obtenido a partir de un grupo que comprende un grupo tiol terminal;  
 B representa un núcleo de un poliol B(OH)<sub>z</sub> z-valente en el que z es un número entero entre 3 y 6; y  
 cada Y-NH-C(O)- es una fracción obtenida a partir del diisocianato Y-NCO que tiene un primer grupo isocianato y un segundo grupo isocianato, en los que la reactividad del primer grupo isocianato con un grupo tiol es mayor  
 55 que la reactividad del segundo grupo isocianato con el grupo tiol.



En ciertas realizaciones, el diisocianato Y-NCO es un diisocianato en el que la reactividad del primer grupo isocianato frente al grupo tiol es al menos dos veces la reactividad del segundo grupo isocianato frente al mismo grupo tiol, al menos tres veces la reactividad del segundo grupo isocianato frente al mismo grupo tiol, al menos cuatro veces la reactividad del segundo grupo isocianato frente al mismo grupo tiol, al menos seis veces la reactividad del segundo grupo isocianato frente al mismo grupo tiol y en ciertas realizaciones, al menos diez veces la reactividad del segundo grupo isocianato frente al mismo grupo tiol.

En ciertas realizaciones, el diisocianato Y-NCO se selecciona entre 2,4-toluen diisocianato, 2,6-toluen diisocianato, isofozona diisocianato y combinaciones de cualquiera de los anteriores. En ciertas realizaciones, el diisocianato Y-NCO se selecciona entre isofozona diisocianato (IPDI), toluen-2,4-diisocianato (2,4-TDI) y una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, el diisocianato Y-NCO es isofozona diisocianato (IPDI), y en ciertas realizaciones es toluen-2,4-diisocianato (2,4-TDI).

En ciertas realizaciones de un poliformal terminado en isocianato de Fórmula (3) y de Fórmula (3'), cada -R<sup>6i</sup>- se selecciona independientemente entre una fracción de Fórmula (a'), de Fórmula (b'), de Fórmula (c'), de Fórmula (d'), de Fórmula (e'), de Fórmula (f'), de Fórmula (g') y de Fórmula (h'):



20 y en las que:

cada R<sup>8</sup> se selecciona independientemente entre una fracción obtenida a partir de un diisocianato y una fracción obtenida a partir de un monoisocianato insaturado etilénicamente;

5 cada R<sup>9</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> y heteroalcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>; y cada R<sup>10</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, heteroalcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, arenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, arenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, heteroarenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, heteroarenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, heterocicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, alcanoarendiilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, heteroalcanoarendiilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> sustituido, alcanocicloalcanodiilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> y alcanocicloalcanodiilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> sustituido.

10 En ciertas realizaciones, un prepolímero de poliisocianato tiene un contenido de NCO de desde aproximadamente el 2,8 % hasta aproximadamente el 3,6 %, desde aproximadamente el 2,9 % hasta aproximadamente el 3,5 %, desde aproximadamente el 3,0 % hasta aproximadamente el 3,4 %, desde aproximadamente el 3,1 % hasta aproximadamente el 3,3 % y en ciertas realizaciones, de aproximadamente el 3, 2 % o de aproximadamente el 3,17 %.

15 Los poliformales terminados en tiol y los poliformales terminados en isocianato se divulgan en las Publicaciones de Patente de EE.UU. n° 2012/0238707 y 2012/0238708 y en la Publicación WO n° 2012/129088.

20 Los prepolímeros de poliisocianato proporcionados por la presente divulgación comprenden el producto de la reacción de reactivos que comprenden un diisocianato que tiene un primer grupo isocianato y un segundo grupo isocianato, en los que la reactividad del primer grupo isocianato frente a un grupo tiol es mayor de la reactividad del segundo grupo isocianato frente al mismo grupo tiol con un polímero que contiene azufre terminado en tiol.

25 En ciertas realizaciones, un diisocianato se selecciona entre un diisocianato en el que la reactividad del primer grupo isocianato frente a un grupo tiol es al menos dos veces la reactividad del segundo grupo isocianato frente al mismo grupo tiol, al menos tres veces la reactividad del segundo grupo isocianato frente al mismo grupo tiol, al menos cuatro veces la reactividad del segundo grupo isocianato frente al mismo grupo tiol, al menos seis veces la reactividad del segundo grupo isocianato frente al mismo grupo tiol y en ciertas realizaciones, al menos diez veces la reactividad del segundo grupo isocianato frente al mismo grupo tiol.

30 En ciertas realizaciones, el diisocianato se selecciona entre 2,4-toluen diisocianato, 2,6-toluen diisocianato, isoforona diisocianato, y una combinación de cualquiera de los anteriores. En ciertas realizaciones, el diisocianato se selecciona entre isoforona diisocianato (IPDI), toluen-2,4-diisocianato (2,4-TDI) y una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones el diisocianato es isoforona diisocianato (IPDI) y en ciertas realizaciones es toluen-2,4-diisocianato (2,4-TDI). En ciertas realizaciones, el diisocianato es 2,4-toluen diisocianato.

35 En ciertas realizaciones de una reacción para proporcionar un prepolímero de poliisocianato, los reactivos comprenden adicionalmente un catalizador básico. En ciertas realizaciones, un catalizador básico se selecciona entre trietilamina, trioctilfosfina y una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, un catalizador básico es trietilamina, trioctilfosfina y en ciertas realizaciones una combinación de trietilamina y trioctilfosfina.

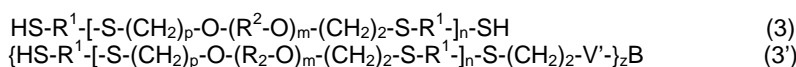
40 En ciertas realizaciones de una reacción para proporcionar un prepolímero de poliisocianato, los reactivos comprenden adicionalmente un catalizador de acetilacetato metálico. En ciertas realizaciones, el catalizador de acetilacetato metálico es tris(acetilacetato) de hierro (III) (Fe(acac)<sub>3</sub>).

45 Los polímeros que contienen azufre terminados en tiol pueden seleccionarse entre politioéteres terminados en tiol, poliformales terminados en tiol y combinaciones de los mismos.

50 En ciertas realizaciones, los prepolímeros de politioéter terminados en isocianato proporcionados por la presente divulgación pueden prepararse haciendo reaccionar un diisocianato que tiene un primer grupo isocianato y un segundo grupo isocianato, en los que la reactividad del primer grupo isocianato con un grupo tiol es mayor que la reactividad del segundo grupo isocianato con el grupo tiol; y un politioéter terminado en tiol.

En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol se selecciona entre un politioéter difuncional terminado en tiol, un politioéter multifuncional terminado en tiol y una combinación de los mismos.

55 En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol se selecciona entre un politioéter terminado en tiol de Fórmula (3), un politioéter terminado en tiol de Fórmula (3') y una combinación de los mismos:



60 en las que:

65 cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> sustituido en los que los grupos sustituyentes se seleccionan entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alquilcicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, y heterocicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y -[(-CHR<sup>3</sup>-)<sub>s</sub>-X<sup>1</sup>]<sub>q</sub>-(-CHR<sup>3</sup>-)<sub>r</sub>, en la que:

s es un número entero entre 2 y 6;  
 q es un número entero entre 1 y 5;  
 r es un número entero entre 2 y 10;  
 cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y  
 cada X' se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en la que

R se selecciona entre hidrógeno y metilo;  
 cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alquilocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> y  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}'-]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r\text{-}$ , en la que s, c, r, R<sup>3</sup> y X' son como se han definido anteriormente;  
 m es un número entero entre 0 y 50;  
 n es un número entero entre 1 y 60;  
 p es un número entero entre 2 y 6; y  
 B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización B(V)<sub>z</sub> z-valente terminado en vinilo en el que:

z es un número entero entre 3 y 6; y  
 cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal; y  
 cada -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-V- se obtiene a partir de la reacción de V con un tiol.

En ciertas realizaciones, el politioéter terminado en tiol tiene una funcionalidad media de desde aproximadamente 2,05 hasta aproximadamente 3,0, desde aproximadamente 2,1 hasta aproximadamente 2,6 y en ciertas realizaciones, es de aproximadamente 2,2.

En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol que comprende el producto de la reacción de reactivos que comprende:

(a) un ditiol de Fórmula (4):

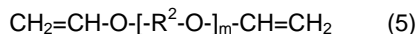


en la que:

R<sup>1</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub> y  $-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}'-]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r\text{-}$ ; en la que:

cada R<sup>3</sup> 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 entre 2 y 6;  
 q es un número entero entre 1 y 5; y  
 r es un número entero entre 2 y 10; y

(b) un divinil éter de Fórmula (5):



en la que:

cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y  $-(\text{CH}_2)_s\text{-X}'-]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$ ; en la que

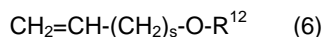
cada X' se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;  
 cada s es independientemente un número entero entre 2 y 6;  
 cada q es independientemente un número entero entre 0 y 5; y  
 cada r es independientemente un número entero entre 2 y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

En ciertas realizaciones de una reacción para formar un politioéter terminado en tiol, el politioéter terminado-terminado en tiol comprende el producto de la reacción de reactivos que comprenden adicionalmente un agente de polifuncionalización B(R<sup>11</sup>)<sub>z</sub>, en la que:

B es un núcleo de un agente de polifuncionalización B(R<sup>11</sup>)<sub>z</sub> z-valente;  
 cada R<sup>11</sup> 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=CH<sub>2</sub> terminal; y  
 z se selecciona independientemente entre un número entero entre 3 y 6.

En ciertas realizaciones, cada R<sup>11</sup> se selecciona entre un grupo vinilo y un grupo tiol. En ciertas realizaciones, cada R<sup>11</sup> es un grupo vinilo y en ciertas realizaciones, cada R<sup>11</sup> es un grupo tiol. En ciertas realizaciones, z es 3, en ciertas realizaciones, z es 4, en ciertas realizaciones, z es 5 y en ciertas realizaciones, z es 6. En ciertas realizaciones, el agente de polifuncionalización comprende un agente de trifuncionalización. En ciertas realizaciones, un agente de polifuncionalización comprende un agente de polifuncionalización terminado en vinilo. En ciertas realizaciones, un agente de polifuncionalización terminado en vinilo comprende triailil isocianurato.

En ciertas realizaciones de una reacción para formar un prepolímero terminado en isocianato, un politioéter terminado-terminado en tiol comprende el producto de la reacción de reactivos que comprenden adicionalmente un alquil ω-alquenil éter de Fórmula (6):



en la que:

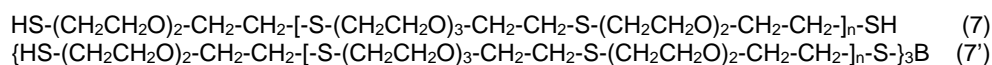
s es un número entero entre 0 y 10; y

R<sup>12</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sustituido en las que el uno o más sustituyentes se seleccionan entre -OH y -NHR, en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

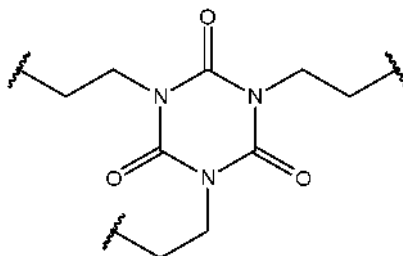
En ciertas realizaciones, el alquil ω-alquenil éter de Fórmula (6) es 4-hidroxibutil vinil éter.

En ciertas realizaciones de una reacción para formar un prepolímero terminado en isocianato, un politioéter terminado en tiol comprende el producto de la reacción de reactivos que comprenden adicionalmente un agente de polifuncionalización B(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub> y un alquil ω-alquenil éter de Fórmula (6). En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende el producto de la reacción de reactivos que comprenden adicionalmente triailil isocianurato y 4-hidroxibutil vinil éter.

En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol se selecciona entre un politioéter terminado en tiol de Fórmula (7), un politioéter terminado en tiol de Fórmula (7') y una combinación de los mismos:



en las que B es:



En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende el producto de la reacción de reactivos que comprenden:

(a) un ditiol de Fórmula (4):



en la que:

R<sup>1</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub> y  $[-(\text{CHR}^3)_s-\text{X}^1-]_q-(\text{CHR}^3)_r$ ; en la que:

cada R<sup>17</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;

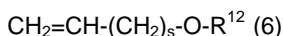
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, -NH-, y -NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero entre 2 y 6;

q es un número entero entre 1 y 5; y

r es un número entero entre 2 y 10; y

(b un vinil éter con una función hidroxilo de Fórmula (6):



en la que:

s es un número entero entre 0 y 10; y

5  $\text{R}^{12}$  se selecciona entre n-alquilo  $\text{C}_{1-6}$  y n-alquilo  $\text{C}_{1-6}$  sustituido, en los que el uno o más sustituyentes se seleccionan entre -OH y -NHR, en la que R se selecciona entre hidrógeno y n-alquilo  $\text{C}_{1-6}$ .

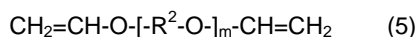
Los politioéteres terminados en tiol de Fórmula (3) y de Fórmula (3') pueden ser preparados mediante diversos métodos. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, pueden hacerse reaccionar (n + 1) moles de un ditiol de Fórmula (4):

10



o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes de Fórmula (4) con n moles de un divinil éter de Fórmula (5):

15



o una combinación de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (5), en presencia de un catalizador. Este método proporciona un politioéter terminado en tiol difuncional desprotegido.

20

Los compuestos de Fórmula (4) son ditioles. En ciertas realizaciones de los ditioles de Fórmula (4),  $\text{R}^1$  es un n-alcanodiilo  $\text{C}_{2-6}$ , tal como 1,2-etanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 1,5-pentanoditiol o 1,6-hexanoditiol.

25

En ciertas realizaciones,  $\text{R}^1$  es un grupo alcanodiilo  $\text{C}_{3-6}$  ramificado, que tiene uno o más grupos laterales que pueden ser, por ejemplo, metilo o etilo. En ciertas realizaciones,  $\text{R}^1$  se selecciona entre 1,2-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol y 1,3-ditio-3-metilbutano. En ciertas realizaciones,  $\text{R}^{15}$  se selecciona entre cicloalcanodiilo  $\text{C}_{6-8}$  y alcanocicloalcanodiilo  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ , tal como, por ejemplo, dipentendimercaptano y etilciclohexilditiol (ECHDT).

30

En ciertas realizaciones, los ditioles de Fórmula (4) comprenden uno o más sustituyentes de heteroátomos en el esqueleto carbonado, es decir, ditioles en los que  $\text{X}'$  es un heteroátomo tal como -O-, -S- u otro radical heteroátomo bivalente; un grupo amino secundario o terciario tal como -NR-, en la que R es hidrógeno o metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En ciertas realizaciones,  $\text{X}'$  es -O-, -S- y por lo tanto  $\text{R}^1$  es  $-\text{[(CH}_2)_s-\text{O}]_q-\text{(CH}_2)_r-$  o  $-\text{[(CH}_2)_s-\text{S}]_q-\text{(CH}_2)_r-$ . 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 (4) se selecciona entre dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (cada uno de p y r es 2; q es 1;  $\text{X}'$  es S); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (cada uno de p, c y r es 2;  $\text{X}'$  es O); y 1,5-ditia-3-oxapentano. En ciertas realizaciones, los ditioles de Fórmula (4) incluyen tanto sustituyentes de heteroátomo en el esqueleto carbonado como grupos laterales alquilo tales como metilo. Dichos compuestos incluyen DMDS sustituido con metilo, tales como  $\text{Hs}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$  y  $\text{HS}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ , y DMDS sustituido con dimetilo tales como  $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{SH}$  y  $\text{HS}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SH}$ .

40

También pueden emplearse dos o más ditioles diferentes de Fórmula (4) en la preparación de los politioéteres terminados en tiol de Fórmula (3) y de Fórmula (3').

45

Los compuestos de Fórmula (5) son divinil éteres. Puede usarse el propio divinil éter (m es 0). En ciertas realizaciones, los divinil éteres incluyen aquellos compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo y en ciertas realizaciones, entre 1 y 4 grupos oxialcanodiilo (es decir, compuestos en los que m es un número entero entre 1 y 4). En ciertas realizaciones de los divinil éteres de Fórmula (5), m es un número entero entre 2 y 4. En ciertas realizaciones, los divinil éteres de Fórmula (5) son mezclas de divinil éter disponibles en el mercado. Dichas mezclas se caracterizan por un valor medio no entero para el número de unidades de alcoxi por molécula. Por lo tanto, m en la Fórmula (5) también puede tomar unos valores racionales no enteros entre 0 y 10, tal como entre 1 y 10, entre 1 y 4 y en ciertas realizaciones, entre 2 y 4.

50

Algunos ejemplos de divinil éteres adecuados incluyen aquellos compuestos en los que  $\text{R}^2$  es n-alcanodiilo  $\text{C}_{2-6}$  o alcanodiilo  $\text{C}_{2-6}$  ramificado. Algunos ejemplos de divinil éteres de este tipo incluyen etilenglicol divinil éter (EG-DVE) ( $\text{R}^2$  es etanodiilo, m es 1); butanodiol divinil éter (BD-DVE) ( $\text{R}^2$  es butanodiilo, m es 1); hexanodiol divinil éter (HD-DVE) ( $\text{R}^2$  es hexanodiilo, m es 1); dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) ( $\text{R}^2$  es etanodiilo, m es 2); trietilenglicol divinil éter ( $\text{R}^2$  es etanodiilo, m es 3); y tetraetilenglicol divinil éter ( $\text{R}^2$  es etanodiilo, m es 4). Algunas mezclas útiles de divinil éter incluyen las mezclas de tipo Pluriol™ tales como Pluriol™ E-200 divinil éter (BASF), para el que  $\text{R}^2$  es etilo y m es 3,8, así como mezclas poliméricas de DPE tales como DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products, Wayne, NJ). En ciertas realizaciones, un divinil éter de Fórmula (5) se selecciona entre DEG-DVE y Pluriol™ E-200.

60

Algunos divinil éteres adecuados en los que  $\text{R}^2$  es alcanodiilo  $\text{C}_{2-6}$  ramificado pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de polihidroxilo con acetileno. Algunos ejemplos de divinil éteres de este tipo incluyen compuestos en los que  $\text{R}^2$  es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo tal como  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  o un etanodiilo sustituido con alquilo tal como  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ .

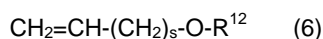
65

Otros divinil éteres adecuados incluyen compuestos en los que R<sup>2</sup> es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, por ejemplo, que tiene una media de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

5 En el método anterior pueden usarse dos o más divinil éteres de Fórmula (5). Por lo tanto, en ciertas realizaciones, pueden usarse dos compuestos de Fórmula (4) y un compuesto de Fórmula (5), un compuesto de Fórmula (4) y dos compuestos de Fórmula (5), dos compuestos de Fórmula (4) y de Fórmula (5) y más de dos compuestos de una o de ambas fórmulas, para producir varios de los politioéteres proporcionados por la presente divulgación.

10 La reacción entre los compuestos de Fórmula (4) y de Fórmula (5) puede estar catalizada por un catalizador exento de radicales. Algunos catalizadores exentos de radicales adecuados incluyen compuestos azo tales como azobisnitrilo, compuestos tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y generadores de radicales libres similares. La reacción también puede estar catalizada por una radiación con luz ultravioleta, con o sin una fracción catiónica fotoiniciadora. También pueden emplearse métodos de catálisis iónica, usando tanto bases inorgánicas como orgánicas, tales como trietilamina.

15 En ciertas realizaciones, un prepolímero de politioéter terminado en isocianato (a) comprende el producto de la reacción de reactivos que comprenden adicionalmente un alquil ω-alqueniil éter de Fórmula (6):



20 en la que s es un número entero entre 0 y 10; y R<sup>12</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sustituido, en la que el uno o más sustituyentes se seleccionan entre -OH y -NHR, en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

25 Los éteres de Fórmula (6) son alquil ω-alqueniil éteres (éteres que tienen un grupo insaturado etilénicamente terminal), que pueden reaccionar con grupos tiol terminales para proteger un polímero de politioéter.

30 Por ejemplo, los análogos protegidos de los politioéteres terminados en tiol de Fórmula (3) y de Fórmula (3') pueden prepararse haciendo reaccionar (n + 1) moles de un ditiol de Fórmula (4) o una mezcla de al menos dos ditiolos diferentes de Fórmula (4), (n) moles de un divinil éter de Fórmula (5) o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (5) y desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 2 moles de un vinil éter con una función hidroxilo de Fórmula (6), o una mezcla de dos vinil éteres con una función hidroxilo diferentes de Fórmula (6), en presencia de un catalizador apropiado.

35 En ciertas realizaciones, un alquil ω-alqueniil éter de Fórmula (6), es un vinil éter con una función hidroxilo. En ciertas realizaciones, el vinil éter con una función hidroxilo es 4-hidroxibutil vinil éter.

40 En ciertas realizaciones de los éteres de Fórmula (6), s es un número entero entre 0 y 10, un número entero entre 0 y 6 y en ciertas realizaciones, un número entero entre 0 y 4. Algunos ejemplos de éteres de Fórmula (6) incluyen monovinil éteres (s es 0), tal como amino- e hidroxialquil vinil éteres, incluyendo 3-aminopropil vinil éter y 4-hidroxibutil vinil éter (butanodiol monovinil éter), así como alquil vinil éteres no sustituidos tales como etil vinil éter. En ciertas realizaciones, los éteres de Fórmula (6) incluyen alil éteres (s es 1), tales como 4-aminobutil alil éter y 3-hidroxipropil alil éter.

45 El uso de 2 equivalentes molares de los éteres de Fórmula (6) proporciona polímeros completamente protegidos, mientras que el uso de unas cantidades menores da como resultado polímeros parcialmente protegidos.

50 En ciertas realizaciones, se hacen reaccionar (n) moles de un ditiol de Fórmula (4), o una mezcla de al menos dos ditiolos diferentes de Fórmula (4), con (n + 1) moles de un divinil éter de Fórmula (5), o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (5), en presencia de un catalizador apropiado. Este método proporciona politioéteres difuncionales terminados en vinilo desprotegidos.

55 Los análogos protegidos de los anteriores politioéteres terminados en vinilo pueden prepararse haciendo reaccionar (n + 1) moles de un divinil éter de Fórmula (5) o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (5), (n) moles de un ditiol de Fórmula (4) o una mezcla de al menos dos ditiolos diferentes de Fórmula (4) y desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 2 moles de un monotiol de Fórmula (8):



60 en la que R<sup>12</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sustituido, en la que el uno o más sustituyentes se seleccionan entre -OH y -NHR, en la que R se selecciona entre hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o una mezcla de dos monotioles diferentes de Fórmula (7), en presencia de un catalizador apropiado.

65 Los compuestos de Fórmula (8) son monotioles, que pueden estar sin sustituir o sustituidos con, por ejemplo, grupos hidroxilo o amino. Algunos ejemplos de los monotioles de Fórmula (8) incluyen mercaptoalcoholes tales como 3-mercaptoopropanol, y mercaptoaminas tales como 4-mercaptoetilamina.

Los análogos polifuncionales de los anteriores politioéteres difuncionales pueden prepararse mediante la combinación de uno o más ditioles de Fórmula (4) y uno o más divinil éteres de Fórmula (5), en las cantidades apropiadas, con un agente de polifuncionalización como se ha descrito anteriormente, y haciendo reaccionar la mezcla. En ciertas realizaciones, se combinan (n + 1) moles de un ditiole o una mezcla de ditioles de Fórmula (4), (n) moles de un divinil éter o una mezcla de divinil éteres de Fórmula (5) y un agente de polifuncionalización z-valente, para formar una mezcla de reacción. Después se hace reaccionar la mezcla en presencia de un catalizador adecuado para proporcionar los politioéteres polifuncionales terminados en tiol. Los análogos protegidos de los politioéteres multifuncionales pueden prepararse incluyendo en la mezcla de reacción desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente (z) moles de uno o más vinil éteres con una función hidroxilo de Fórmula (6). El uso de (z) moles proporciona polímeros polifuncionales completamente protegidos, mientras que el uso de unas cantidades menores produce polímeros parcialmente protegidos.

De forma análoga, se combinan (n) moles de un ditiole o de una combinación de los ditioles de Fórmula (4), (n + 1) moles de un divinil éter o de una combinación de los divinil éteres de Fórmula (5) y un agente de polifuncionalización z-valente, para formar una mezcla de reacción, y se hacen reaccionar como anteriormente para proporcionar politioéteres polifuncionales terminados en vinilo. Los análogos protegidos de los anteriores politioéteres se preparan mediante la inclusión en la mezcla de reacción de partida de uno o más monotioles apropiados de Fórmula (8).

En ciertas realizaciones, los politioéteres de Fórmula (3) y de Fórmula (3') pueden prepararse mediante la combinación de al menos un ditiole de Fórmula (4) y al menos un divinil éter de Fórmula (5), opcionalmente junto con uno o más vinil éteres con una función hidroxilo de Fórmula (6) y/o monotioles de Fórmula (8), y/o un agente de polifuncionalización, seguido de la adición de un catalizador apropiado y llevando a cabo la reacción a una temperatura desde aproximadamente 30 °C hasta aproximadamente 120 °C durante entre aproximadamente 2 horas y aproximadamente 24 horas. En ciertas realizaciones, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de desde aproximadamente 70 °C hasta aproximadamente 90 °C durante entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6 horas.

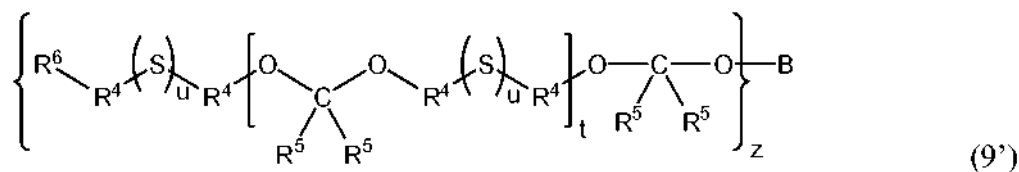
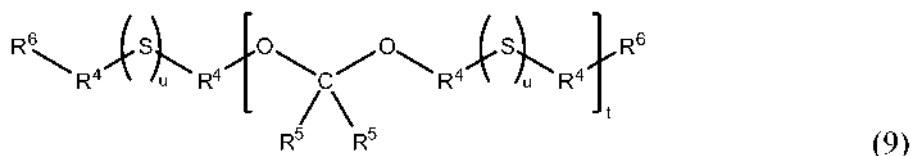
El peso molecular de un politioéter terminado en tiol puede variar. En ciertas realizaciones, el peso molecular medio en número (Mn) de cada uno puede ser de al menos 500 gramos/mol, o de al menos 1.000 gramos/mol, o menor de 30.000 gramos/mol, o menor de 15.000 gramos/mol. El peso molecular medio en número puede ser determinado mediante el uso de métodos conocidos. Los valores del peso molecular medio en número indicados en el presente documento pueden ser determinados mediante una cromatografía de penetración en gel (GPC) usando patrones de poliestireno.

En ciertas realizaciones, el politioéter terminado en tiol proporcionado por la presente divulgación son líquidos a la temperatura ambiente. En ciertas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol tienen una viscosidad, al 100 % de sólidos, de no más de aproximadamente 90 Pas (900 poises), tal como desde 1 hasta 30 Pas (desde 10 hasta 300 poises) y en ciertas realizaciones desde 10 hasta 20 Pas (desde 100 hasta 200 poises), a una temperatura de aproximadamente 25 °C y a una presión de aproximadamente 760 mm de Hg, determinados según la ASTM D-2849 §79-90 usando un viscosímetro Brookfield CAP 2000.

Los prepolímeros de poliformal terminados en isocianato proporcionados por la presente divulgación pueden prepararse haciendo reaccionar un diisocianato que tiene un primer grupo isocianato y un segundo grupo isocianato, en los que la reactividad del primer grupo isocianato con un grupo tiol es mayor que la reactividad del segundo grupo isocianato con el grupo tiol; y un poliformal terminado en tiol.

En ciertas realizaciones, un poliformal terminado en tiol se selecciona entre un poliformal difuncional terminado en tiol, un poliformal multifuncional terminado en tiol y una combinación de los mismos.

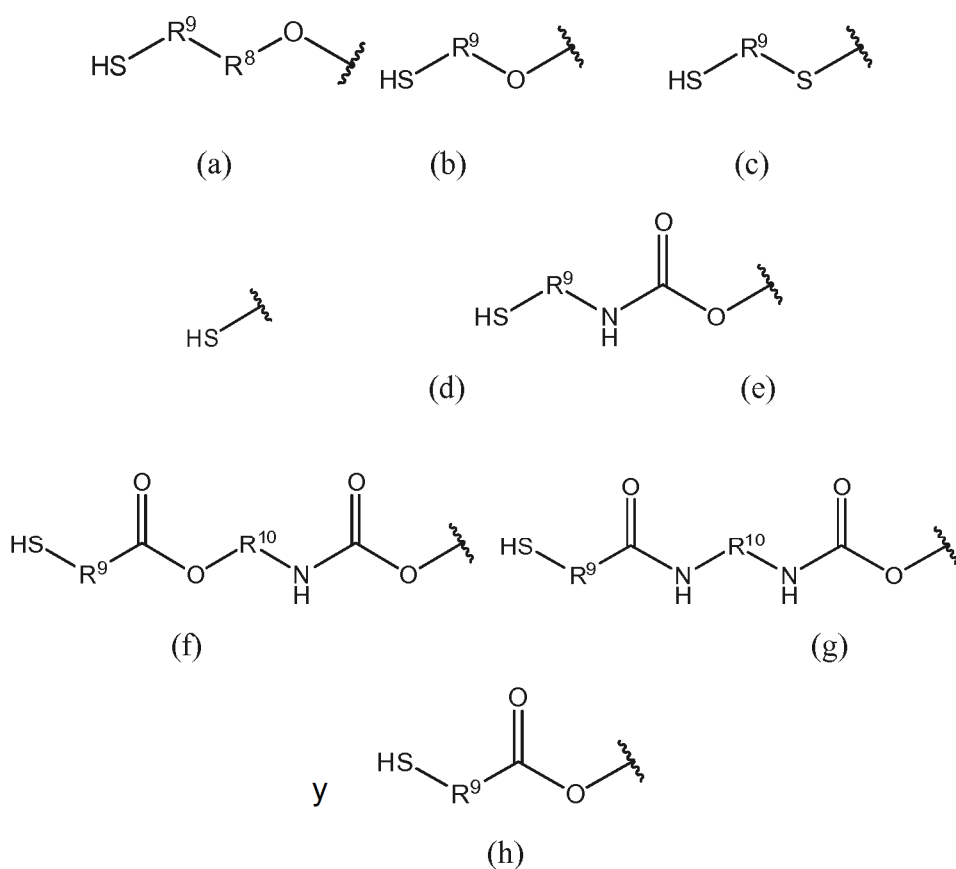
En ciertas realizaciones, un poliformal terminado en tiol se selecciona entre un poliformal terminado en tiol de Fórmula (9), un poliformal terminado en tiol de Fórmula (9'), o una combinación de los mismos:



en las que:

- 5 t es un número entero seleccionado entre 1 y 50;  
 cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;  
 cada  $R^4$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_2-C_6$ ;  
 cada  $R^5$  se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , fenilalquilo  $C_7-C_{12}$ , fenilalquilo  $C_7-C_{12}$  sustituido, cicloalquilalquilo  $C_6-C_{12}$ , cicloalquilalquilo  $C_6-C_{12}$  sustituido, cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{12}$  sustituido, arilo  $C_6-C_{12}$  y arilo  $C_6-C_{12}$  sustituido; y  
 10 cada  $R^6$  es un grupo que comprende un grupo tiol terminal; y  
 B representa un núcleo de un poliol  $B(OH)_z$  z-valente en el que z es un número entero entre 3 y 6.

15 En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (9) y de Fórmula (9'), cada  $R^6$  es independientemente un grupo terminado en tiol seleccionado entre un grupo de Fórmula (a), de Fórmula (b), de Fórmula (c), de Fórmula (d), de Fórmula (e), de Fórmula (f), de Fórmula (g) y de Fórmula (h):



20 en las que:

- cada  $R^8$  se selecciona entre una fracción obtenida a partir de un diisocianato y una fracción obtenida a partir de un monoisocianato insaturado etilénicamente;  
 cada  $R^9$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_2-C_{14}$  y heteroalcanodiilo  $C_2-C_{14}$ ; y  
 25 cada  $R^{10}$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_2-C_6$ , heteroalcanodiilo  $C_2-C_6$ , arenodiilo  $C_6-C_{12}$ , arenodiilo  $C_6-C_{12}$  sustituido, heteroarenodiilo  $C_6-C_{12}$ , heteroarenodiilo  $C_6-C_{12}$  sustituido, cicloalcanodiilo  $C_3-C_{12}$ , cicloalcanodiilo  $C_3-C_{12}$  sustituido, heterocicloalcanodiilo  $C_3-C_{12}$ , heterocicloalcanodiilo  $C_3-C_{12}$  sustituido, alcanoarenodiilo  $C_7-C_{18}$ , heteroalcanoarenodiilo  $C_7-C_{18}$  sustituido, alcanocicloalcanodiilo  $C_4-C_{18}$  y alcanocicloalcanodiilo  $C_4-C_{18}$  sustituido.

30 En ciertas realizaciones de la Fórmula (a), cada  $R^8$  es una fracción obtenida a partir de un diisocianato, y en ciertas realizaciones el grupo es obtenido a partir de TDI, ISONATE™ 143L (difencilmetan diisocianato modificado con policarbodiimida), DESMODUR® N3400 (1,3-diazetidín-2,4-diona, 1,3-bis(6-isocianatohexil)-), DESMODUR® I (isoforona diisocianato, IPDI) o DESMODUR® W (H<sub>12</sub>MDI).

35 En ciertas realizaciones de la Fórmula la (a), cada  $R^8$  es un grupo obtenido a partir de un monoisocianato insaturado



etilénicamente, y en ciertas realizaciones es 2-metacrilato de isocianatoetilo.

En ciertas realizaciones de la Fórmula (a), de la Fórmula (b), de la Fórmula (c), de la Fórmula (e), de la Fórmula (f), de la Fórmula (g) y de la Fórmula (h), cada R<sup>9</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. En ciertas realizaciones de la

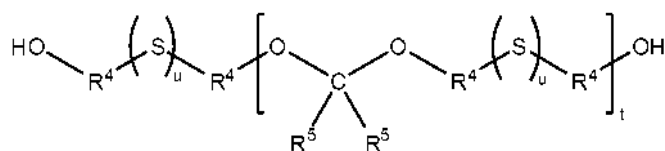
5 Fórmula (a), de la Fórmula (b), de la Fórmula (d), de la Fórmula (e), de la Fórmula (f), de la Fórmula (g) y de la Fórmula (h), cada R<sup>9</sup> se selecciona entre -CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- y -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-.

En ciertas realizaciones de la Fórmula (f) y de la Fórmula (g), cada R<sup>10</sup> se selecciona independientemente entre

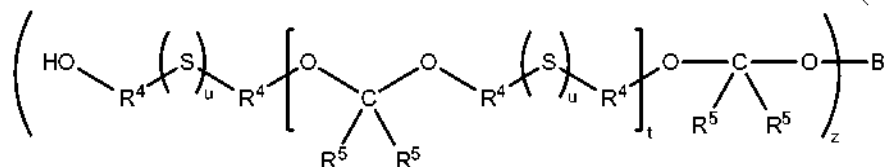
10 alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, arenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, arenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, alcanoarenodiilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, alcanoarenodiilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> sustituido, alcanocicloalcanodiilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> y alcanocicloalcanodiilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> sustituido.

En ciertas realizaciones, un polímero de poliformal terminado en tiol comprende los productos de la reacción de reactivos que comprenden (a) y (b), en la que (a) comprende los productos de la reacción de reactivos que

15 comprenden (i) y (ii), en la que (i) comprende un poliol que contiene azufre seleccionado entre un poliol difuncional de Fórmula (10), un poliol multifuncional de Fórmula (10') y una combinación de los mismos:



(10)



(10')

20 en las que cada t es independientemente un número entero seleccionado entre 1 y 50; z es un número entero seleccionado entre 3 y 6; cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R<sup>4</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; cada R<sup>5</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido; y B representa el núcleo de un poliol B(OH)<sub>z</sub> parental m-valente; y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, una tiourea, un monoisocianato insaturado etilénicamente y un tosilato; y (b) comprende un mercaptoalcanol cuando (ii) comprende un diisocianato; un sulfhidruro metálico cuando (ii) comprende una tiourea; un ditiol cuando (ii) comprende un monoisocianato insaturado etilénicamente; y un sulfhidruro metálico cuando (ii) comprende un tosilato.

En ciertas realizaciones, el primer compuesto es un diisocianato que incluye cualquiera de los descritos en el presente documento.

35 En ciertas realizaciones, el primer compuesto es un monoisocianato insaturado etilénicamente que incluye cualquiera de los descritos en el presente documento.

40 En ciertas realizaciones, el primer compuesto es un tosilato que incluye cualquiera de los descritos en el presente documento, tal como cloruro de p-toluensulfonilo.

En ciertas realizaciones, el segundo compuesto es un mercaptoalcanol tal como, por ejemplo, mercaptoalcanoles C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> tales como 2-mercaptoetan-1-ol, 3-mercaptopropan-1-ol, 4-mercaptobutan-1-ol, 5-mercaptopentan-1-ol y 6-mercaptohexan-1-ol. Algunos ejemplos de ditiolos adecuados incluyen, por ejemplo, alcanoditiolos C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> tales como etan-1,2-ditiol, propan-1,3-ditiol, butan-1,4-ditiol, pentan-1,5-ditiol y hexan-1,6-ditiol.

45 etan-1,2-ditiol, propan-1,3-ditiol, butan-1,4-ditiol, pentan-1,5-ditiol y hexan-1,6-ditiol.

En ciertas realizaciones, el segundo compuesto es un sulfhidruro metálico tal como sulfhidruro de sodio.

En ciertas realizaciones, el segundo compuesto es un ditiol que incluye, por ejemplo, 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercapto, etilciclohexilditiol, dimercaptodietilsufuro, dimercaptodietilsufuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsufuro sustituido con dimetilo,

50 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercapto, etilciclohexilditiol, dimercaptodietilsufuro, dimercaptodietilsufuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsufuro sustituido con dimetilo,

dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano y 1,5-dimercapto-3-oxapentano. Un ditiol puede tener uno o más grupos laterales seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e hidroxilo.

5 En ciertas realizaciones un ditiol es un alquil(bis)oxidialcano tiol. Los alquil(bis)oxidialcano tiolos pueden tener la fórmula general HS-R-O-R-O-R-HS, en la que cada R es un alcanodiilo tal como, por ejemplo, alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o etan-1,2-diilo. Algunos ditiolos adecuados incluyen alquil(bis)oxicalcanoditiolos tales como 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano (DMDO) o dimercaptodietilsulfuro (DMDS). En ciertas realizaciones, un ditiol se selecciona entre dimercaptodietilsulfuro (DMDS), dimercaptodioxaoctano (DMDO) y 1,5-dimercapto-3-oxapentano.

10 Otros ejemplos de ditiolos adecuados incluyen compuestos de la fórmula HS-R-SH en la que R es un alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, que tiene uno o más grupos laterales, que pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alquilo C<sub>1-6</sub> tales como grupos metilo o etilo; alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>,  $[-(\text{CH}_2)_s\text{-X}'\text{-}]_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$  o  $[-(\text{CH}_2)_s\text{-X}'\text{-}]_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$  en las que al menos una unidad -CH<sub>2</sub>- está sustituida por un grupo metilo y en las que cada s se selecciona independientemente entre un número entero seleccionado entre 2 y 6, cada q se selecciona independientemente entre un número entero seleccionado entre 1 y 5, y cada r se selecciona independientemente entre un número entero seleccionado entre 2 y 10. Los ditiolos pueden incluir uno o más sustituyentes heteroátomos en el esqueleto carbonado, por ejemplo, ditiolos en los que X' es un heteroátomo tal como O, S u otro radical heteroátomo bivalente, un grupo amino secundario o terciario tal como -NR-, en la que R es hidrógeno o metilo, u otro heteroátomo trivalente sustituido. En ciertas realizaciones, X' es -O-, -S- y en ciertas realizaciones, p y r son iguales y en ciertas realizaciones tanto p como r son 2. En ciertas realizaciones, X' es un enlace. Otros ejemplos de ditiolos adecuados se divulgan, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. nº 6.172.179.

20 En ciertas realizaciones de los anteriores poliformales terminados en tiol, tienen un peso molecular medio en número desde 200 hasta 6.000 Daltons, desde 500 hasta 5.000 Daltons, desde 1.000 hasta 5.000 Daltons, desde 1.500 hasta 4.000 Daltons y en ciertas realizaciones, desde 2.000 hasta 3.600 Daltons.

30 Los poliformales terminados en tiol de Fórmula (9) o de Fórmula (9') pueden prepararse haciendo reaccionar un monoisocianato insaturado etilénicamente con un poliol de Fórmula (10) o de Fórmula (10') tal como el aducto de 2-metacrilato de isocianatoetilo o el aducto de alil isocianato con un ditiol tal como DMDO. Los poliformales terminados en tiol de Fórmula (9) o de Fórmula (9') también pueden prepararse haciendo reaccionar un éster de tosilo de un polímero que contiene azufre de Fórmula (10) o de Fórmula (10') con NaSH en presencia de MeN(Bu)<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> en agua para proporcionar los correspondientes poliformales terminados en tiol de Fórmula (9) o de Fórmula (9'). Alternativamente, puede hacerse reaccionar un éster de tosilo de un poliol de Fórmula (10) o de Fórmula (10') con tiourea en presencia de MeN(Bu)<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> en agua para proporcionar la sal de tosilo del aducto de tiourea, que puede hacerse reaccionar después en presencia de una base a una temperatura elevada para proporcionar los correspondientes poliformales terminados en tiol de Fórmula (9) o de Fórmula (9'). Alternativamente, para obtener los poliformales terminados en tiol de Fórmula (9) o de Fórmula (9'), puede hacerse reaccionar en primer lugar un poliol de Fórmula (10) o de Fórmula (10') con un diisocianato tal como TDI en presencia de dilaurato de dibutilestaño a entre 75 °C y 80 °C para proporcionar el correspondiente politioéter terminado en isocianato. El politioéter terminado en isocianato puede hacerse reaccionar después con un mercaptoalcohol tal como 2-mercaptoetanol o 3-mercaptopropanol para proporcionar los correspondientes poliformales terminados en tiol de Fórmula (9) o de Fórmula (9').

45 En ciertas realizaciones, un poliformal terminado en tiol puede ser o puede estar basado en un prepolímero que contiene azufre terminado en isocianato según se divulga en las Solicitudes de Patente de EE.UU. nº 13/050.988 y 13/051.002 y en la Solicitud Provisional de EE.UU. nº 61/453.978, depositada el 18 de marzo de 2011.

En ciertas realizaciones, un poliol de poliformal de Fórmula (10) y (10') se selecciona entre:

- 50 (i) los productos de la reacción de reactivos que comprenden un diol que contiene azufre; y un reactivo seleccionado entre un aldehído, una cetona y una combinación de los mismos;
- (ii) los productos de la reacción de reactivos que comprenden un diol que contiene azufre; un poliol que contiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula de poliol; y un reactivo seleccionado entre un aldehído, una cetona y una combinación de los mismos; y
- 55 (iii) una combinación de (i) y (ii).

60 En ciertas realizaciones, el poliol de poliformal comprende un poliol de poliformal de Fórmula (10), un poliol de poliformal de Fórmula (10'), o una combinación de los mismos, en los que cada R<sup>4</sup> es etan-1,2-diilo y cada R<sup>5</sup> es hidrógeno.

En ciertas realizaciones de los polímeros poliformales de Fórmula (9), de Fórmula (9'), de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), cada R<sup>4</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> y en ciertas realizaciones, etan-1,2-diilo. En ciertas realizaciones de los polímeros poliformales de Fórmula (9), de Fórmula (9'), de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), cada R<sup>4</sup> es etan-1,2-diilo.

65 En ciertas realizaciones de los polímeros que contienen azufre de Fórmula (9), de Fórmula (9'), de Fórmula (10) y de

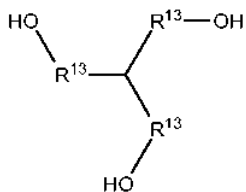
Fórmula (10'), cada R<sup>5</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y en ciertas realizaciones, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>. En ciertas realizaciones de los polímeros que contienen azufre de Fórmula (9), de Fórmula (9'), de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), cada R<sup>5</sup> es metilo y en ciertas realizaciones, etilo. En ciertas realizaciones de los polímeros que contienen azufre de Fórmula (9), de Fórmula (9'), de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), cada R<sup>5</sup> es hidrógeno y en ciertas realizaciones, cada R<sup>5</sup> se selecciona entre hidrógeno, metilo y etilo.

En ciertas realizaciones de los polímeros que contienen azufre de Fórmula (9), de Fórmula (9'), de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), cada R<sup>4</sup> es el mismo y se selecciona entre un alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> tal como etan-1,2-diilo y propan-1,3-diilo; y cada R<sup>5</sup> es el mismo y se selecciona entre hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> tal como metilo, etilo y propilo. En ciertas realizaciones de los polímeros que contienen azufre de Fórmula (9), de Fórmula (9'), de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), cada R<sup>5</sup> es hidrógeno y en ciertas realizaciones, cada R<sup>5</sup> es metilo. En ciertas realizaciones de los polímeros que contienen azufre de Fórmula (9), de Fórmula (9'), de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), cada R<sup>4</sup> es etan-1,2-diilo y cada R<sup>5</sup> es hidrógeno. En ciertas realizaciones de los polímeros que contienen azufre de Fórmula (9), de Fórmula (9'), de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), cada R<sup>4</sup> es el mismo y se selecciona entre etan-1,2-diilo y propan-1,3-diilo; y cada R<sup>5</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, metilo y etilo.

En ciertas realizaciones de los polímeros que contienen azufre de Fórmula (9), de Fórmula (9'), de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), t es un número entero seleccionado entre 1 y 50, un número entero seleccionado entre 2 y 40, un número entero seleccionado entre 4 y 30 y en ciertas realizaciones, t es un número entero seleccionado entre 7 y 30.

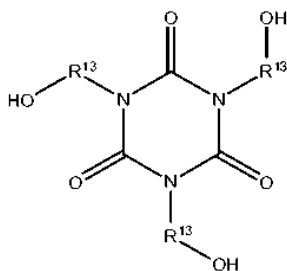
En ciertas realizaciones de los polímeros que contienen azufre de Fórmula (9), de Fórmula (9'), de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), cada u es el mismo y es 1, y en ciertas realizaciones, cada u es el mismo y es 2.

En ciertas realizaciones de los polioles que contienen azufre de Fórmula (9') y de Fórmula (10'), en los que z es 3, el poliol B(OH)<sub>z</sub> parental es un triol de Fórmula (11):



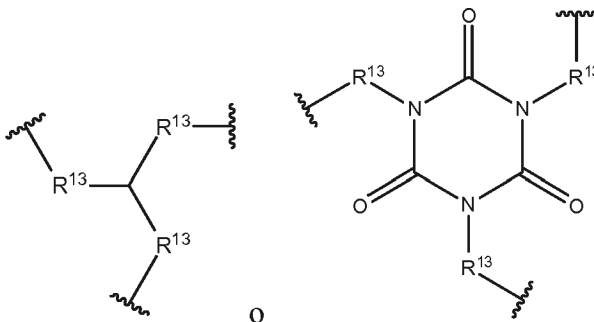
(11)

en la que cada R<sup>13</sup> es independientemente alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y en ciertas realizaciones, un triol de Fórmula (12):



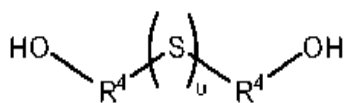
(12)

en la que cada R<sup>13</sup> es independientemente alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Consecuentemente, en estas realizaciones, B tiene la estructura:



respectivamente, en la que cada R<sup>13</sup> es independientemente alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. En ciertas realizaciones de los polioles de Fórmula (11) y de Fórmula (12), cada R<sup>13</sup> es el mismo y es alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y en ciertas realizaciones, alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.

En ciertas realizaciones, un diol que contiene azufre de Fórmula (10) comprende los productos de la 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 (13):



(13)

5

en la que u se selecciona entre 1 y 2; y cada R<sup>4</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. 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<sup>4</sup> es el mismo y en ciertas realizaciones, cada R<sup>4</sup> es diferente. En ciertas realizaciones, cada R<sup>4</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> y en ciertas realizaciones, cada R<sup>4</sup> es etan-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.

10

15

En ciertas realizaciones de la reacción, el diol que contiene azufre 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 desde 5 mol % hasta 95 mol % de uno o más tioéteres (u es 1) y desde 95 mol % hasta 5 mol % de uno o más disulfuros (u es 2). En ciertas realizaciones, una mezcla de dioles que contienen azufre comprende 50 mol % de uno o más tioéteres y 50 mol % de uno o más disulfuros. En ciertas realizaciones, una mezcla de dioles que contienen azufre comprende desde 0 mol % hasta 30 mol % de uno o más disulfuros y desde 100 mol % hasta 70 mol % de uno o más tioéteres.

20

25

En ciertas realizaciones de la reacción, un reactivo es un aldehído. En ciertas realizaciones en las que un reactivo es un aldehído, el aldehído comprende un aldehído C<sub>1-6</sub>, un aldehído C<sub>1-4</sub>, un aldehído C<sub>1-3</sub> y en ciertas realizaciones, un aldehído C<sub>1-2</sub>. En ciertas realizaciones, el aldehído es formaldehído. En ciertas realizaciones en las que un reactivo es formaldehído, el formaldehído se proporciona en forma de paraformaldehído.

30

35

En ciertas realizaciones de la reacción, un reactivo es una cetona. En ciertas realizaciones en las que un reactivo es una cetona, la cetona tiene la fórmula C(O)R<sub>2</sub> en la que cada R se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 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 y pentan-3-ona.

En ciertas realizaciones, un diol que contiene azufre de Fórmula (10) comprende los productos de la reacción de reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol y formaldehído y se indica en el presente documento como politioéter de tiodiglicol o poliformal de tiodiglicol.

40

45

La reacción usada para la preparación de un diol que contiene azufre de Fórmula (10) puede tener lugar en presencia de un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico, ácido sulfónico, o una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, puede usarse un ácido sulfónico. Algunos ejemplos de ácidos sulfónicos incluyen ácidos alquilsulfónicos tales como ácido metansulfónico, ácido etansulfónico ácido terc-butansulfónico, ácido 2-propansulfónico y ácido ciclohexilsulfónico; ácidos alquensulfónicos tales como ácido α-olefinsulfónico, ácido α-olefinsulfónico dimerizado α y ácido 2-hexensulfónico; ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácidos paratoluensulfónicos, ácido bencensulfónico y ácido naftalensulfónico; y ácidos sulfónicos soportados en un polímero tales como los catalizadores Amberlyst™ de ácido sulfónico disponibles en Dow Chemical.

50

55

En ciertas realizaciones, los dioles que contienen azufre de Fórmula (10) tienen un número de hidroxilo de desde 10 hasta 100, desde 20 hasta 80, desde 20 hasta 60, desde 20 hasta 50 y en ciertas realizaciones, desde 20 hasta 40. El número de hidroxilo es el contenido de hidroxilos del diol que contiene azufre, y puede ser determinado, por ejemplo, mediante la acetilación de los grupos hidroxilo y la valoración del ácido resultante frente a hidróxido de potasio. El número de hidroxilo es el peso del hidróxido de potasio en miligramos que neutraliza al ácido de un gramo de polímero que contiene azufre.

60

En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre de Fórmula (10) tiene un peso molecular medio en número de desde 200 hasta 6.000 Daltons, desde 500 hasta 5.000 Daltons, desde 1.000 hasta 5.000 Daltons, desde 1.500 hasta 4.000 Daltons y en ciertas realizaciones, desde 2.000 hasta 3.600 Daltons.

En ciertas realizaciones, los polioles que contienen azufre de Fórmula (10') contienen al menos tres grupos hidroxilo por molécula de poliol. Por ejemplo, un poliol puede contener desde tres hasta diez grupos hidroxilo por molécula de poliol, desde tres hasta ocho grupos hidroxilo por molécula de poliol, desde tres hasta seis grupos hidroxilo por molécula de poliol y en ciertas realizaciones, desde tres hasta cuatro grupos hidroxilo por molécula de poliol. En

ciertas realizaciones, un poliol de Fórmula (10') contiene cuatro grupos hidroxilo por molécula de poliol y en ciertas realizaciones, un poliol de Fórmula (10') contiene tres grupos hidroxilo por molécula de poliol. El poliol puede ser un único tipo de poliol o pueden ser una mezcla de diferentes polioles que tiene el mismo o diferente número de grupos hidroxilo por molécula.

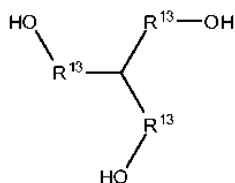
5 En ciertas realizaciones, los polioles comprenden los productos de la reacción de reactivos que comprenden un diol que contiene azufre; un poliol que contiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula de poliol; y un reactivo seleccionado entre un aldehído, una cetona y una combinación de los mismos. Los reactivos pueden comprender uno o más tipos de diol que contiene azufre, uno o más tipos de poliol y/o uno o más tipos de aldehído y/o de cetona.

10 En ciertas realizaciones, el diol que contiene azufre comprende un diol de Fórmula (10) en la que cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_2-C_6$ . En ciertas realizaciones, 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.

15 En ciertas realizaciones, el diol que contiene azufre comprende un único tipo de diol que contiene azufre, y en ciertas realizaciones, comprende una combinación de dioles que contienen azufre.

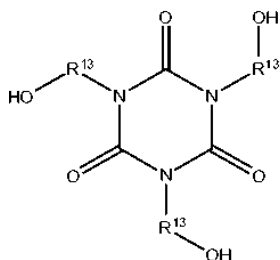
20 En ciertas realizaciones, un poliol contiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula de poliol. Por ejemplo, un poliol puede contener desde tres hasta diez grupos hidroxilo por molécula de poliol, desde tres hasta ocho grupos hidroxilo por molécula de poliol, desde tres hasta seis grupos hidroxilo por molécula de poliol y en ciertas realizaciones, desde tres hasta cuatro grupos hidroxilo por molécula de poliol. En ciertas realizaciones, un poliol contiene cuatro grupos hidroxilo por molécula de poliol y en ciertas realizaciones, un poliol contiene tres grupos hidroxilo por molécula de poliol. El poliol puede ser un único tipo de poliol o puede ser una combinación de diferentes polioles que tienen el mismo o diferente número de grupos hidroxilo por molécula.

25 En ciertas realizaciones, un poliol tiene la fórmula  $B(OH)_z$ , en la que  $z$  es un número entero entre 3 y 6 y  $B$  representa el núcleo del poliol  $z$ -valente. En ciertas realizaciones, un poliol comprende un triol ( $z$  es 3) de Fórmula (11):



(11)

35 en la que cada  $R^{13}$  es independientemente alcanodiilo  $C_1-C_6$  y en ciertas realizaciones, un triol de Fórmula (12):



(12)

40 en la que cada  $R^{13}$  es independientemente alcanodiilo  $C_1-C_6$ . En ciertas realizaciones de un poliol de Fórmula (11) y de Fórmula (12), cada  $R^{13}$  puede seleccionarse independientemente entre alcanodiilo  $C_1-C_4$  y en ciertas realizaciones, entre alcanodiilo  $C_1-C_3$ . En ciertas realizaciones de un poliol de Fórmula (11) y de Fórmula (12), cada  $R^{13}$  puede ser igual, y en ciertas realizaciones, cada  $R^{13}$  puede ser diferente. En ciertas realizaciones de un poliol de Fórmula (11) y de Fórmula (12), cada  $R^{13}$  se selecciona entre metanodiilo, etan-1,2-diilo, propan-1,3-diilo y en ciertas realizaciones, butan-1,4-diilo.

45 En ciertas realizaciones de una reacción que comprende los polioles de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), el reactivo es un aldehído. En ciertas realizaciones en las que el reactivo es un aldehído, el aldehído comprende un aldehído  $C_{1-6}$ , un aldehído  $C_{1-4}$ , un aldehído  $C_{1-3}$  y en ciertas realizaciones, un aldehído  $C_{1-2}$ . 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.

50

En ciertas realizaciones de una reacción que comprende los polioles de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), el reactivo es una cetona. En ciertas realizaciones en las que el reactivo es una cetona, la cetona tiene la fórmula  $C(O)R_2$  en la que cada R se selecciona independientemente entre alquilo  $C_1-C_6$ , fenilalquilo  $C_7-C_{12}$ , fenilalquilo  $C_7-C_{12}$  sustituido, cicloalquilalquilo  $C_6-C_{12}$ , cicloalquilalquilo  $C_6-C_{12}$  sustituido, cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{12}$  sustituido, arilo  $C_6-C_{12}$  y arilo  $C_6-C_{12}$  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.

En ciertas realizaciones de una reacción que comprende los polioles de Fórmula (10) y de Fórmula (10'), un poliol comprende el producto de la reacción de reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol, un poliol y formaldehído. En ciertas realizaciones, un poliol de poliformal comprende el producto de la reacción de reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol, un triol y formaldehído. En ciertas realizaciones, un poliol de poliformal proporcionado por la presente divulgación comprende el producto de la reacción de reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol, formaldehído y un triol de Fórmula (11). En ciertas realizaciones, un poliol de poliformal proporcionado por la presente divulgación comprende el producto de la reacción de reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol, formaldehído y un triol de Fórmula (12).

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

Cuando se usan los polioles que tienen diferentes funcionalidades hidroxilo para la preparación de polioles de poliformal, los polioles de poliformal pueden mostrar un abanico de funcionalidades. Por ejemplo, los polioles de poliformal proporcionados por la presente divulgación pueden tener una funcionalidad media de hidroxilo de desde 3 hasta 12, desde 3 hasta 9, desde 3 hasta 6, desde 3 hasta 4 y en ciertas realizaciones, desde 3,1 hasta 3,5. En ciertas realizaciones, un poliol de poliformal que tiene una funcionalidad media de hidroxilo de desde tres hasta cuatro puede prepararse haciendo reaccionar una combinación de uno o más polioles que tienen una funcionalidad de hidroxilo de tres y uno o más polioles que tienen una funcionalidad de hidroxilo de cuatro.

En ciertas realizaciones, los polioles de poliformal proporcionados por la presente divulgación tienen un número de hidroxilo de desde 10 hasta 100, desde 20 hasta 80, desde 20 hasta 60, desde 20 hasta 50 y en ciertas realizaciones, desde 20 hasta 40. El número de hidroxilo es el contenido de hidroxilos del poliol de poliformal y puede ser determinado, por ejemplo, mediante la acetilación de los grupos hidroxilo y la valoración del ácido resultante frente a hidróxido de potasio. El número de hidroxilo es el peso del hidróxido de potasio en miligramos que neutralizará el ácido procedente de un gramo del poliol de poliformal.

En ciertas realizaciones, los polioles de poliformal proporcionados por la presente divulgación tienen un peso molecular medio en número de desde 200 hasta 6.000 Daltons, desde 500 hasta 5.000 Daltons, desde 1.000 hasta 4.000 Daltons, desde 1.500 hasta 3.500 Daltons y en ciertas realizaciones, desde 2.000 Daltons hasta 3.000 Daltons.

En ciertas realizaciones, los poliformales terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación son líquidos a la temperatura ambiente. Además, en ciertas realizaciones, los poliformales terminados en tiol tienen una viscosidad al 100 % de sólidos de no más de 50 Pays (500 poises), tal como de 1 a 30 Pays (de 10 a 300 poises) o, en algunos casos, de 10 a 20 Pas (de 100 a 200 poises), a una temperatura de 25 °C y a una presión de 760 mm de Hg determinada según la ASTM D-2849 §79-90 usando un viscosímetro Brookfield CAP 2000. En ciertas realizaciones, la  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) de los polímeros que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación no es mayor de -40 °C y en ciertas realizaciones, no es mayor de -50 °C.

La poliamina se selecciona entre una poliamina aromática, politioéteres terminados en una amina aromática y una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, una poliamina comprende una o más poliaminas aromáticas. En ciertas realizaciones, una poliamina comprende uno o más politioéteres terminados en una amina aromática. En ciertas realizaciones, una poliamina comprende una o más poliaminas aromáticas y uno o más politioéteres terminados en una amina aromática.

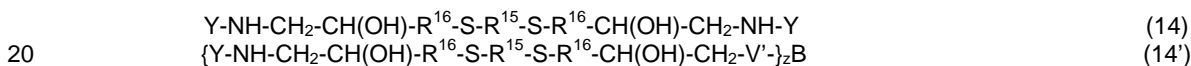
En ciertas realizaciones, una poliamina comprende una poliamina aromática. En ciertas realizaciones, una amina aromática se selecciona entre dimetiltiltoluen diamina, dietiltitoluen diamina y combinaciones de las mismas. En ciertas realizaciones, una amina aromática es dimetiltiltoluen diamina, en ciertas realizaciones, dietiltitoluen diamina y en ciertas realizaciones, una combinación de dimetiltiltoluen diamina y dietiltitoluen diamina.

En ciertas realizaciones, una poliamina aromática se selecciona entre m-xilendiamina, xililen diamina, trímico de xililendiamina, metafenilen diamina, diaminodifenilmetano, diaminodifenilsulfona, dietiltoluen diamina, dietiltitoluen

5 diamina, y una combinación de cualquiera de los anteriores. En ciertas realizaciones, una poliamina aromática se selecciona entre dietiltoluen diamina, dimetiltoluen diamina y una combinación de las mismas. En ciertas realizaciones, una diamina aromática comprende dimetiltoluen diamina tal como Ethacure® 300, que comprende un 95 % - 97 % de dimetiltoluen diamina, un 2 % - 3 % de monometiltoluen diamina, en la que la dimetiltoluen diamina comprende una combinación de la 3,5-dimetiltio-2,6-toluen diamina y la 3,5-dimetiltio-2,4-toluen diamina como el isómero principal. En ciertas realizaciones, una diamina aromática comprende dietiltoluen diamina tal como Ethacure® 100, que comprende un 75 % - 81 % de dietiltoluen-2,4-diamina y un 18 % - 20 % de 3,5-dietiltoluen-2,6-diamina. En ciertas realizaciones, la composición comprende un exceso equivalente molar entre el isocianato y la amina, tal como, por ejemplo, un exceso molar equivalente de desde 1,01 hasta 1,2, desde 1,02 hasta 1,1, desde 1,02 hasta 1,08, desde 1,03 hasta 1,07 y en ciertas realizaciones, de 1,05.

En ciertas realizaciones, una poliamina comprende uno o más politioéteres terminados en amina y cualquiera de las anteriores aminas aromáticas.

15 En ciertas realizaciones, una poliamina comprende un politioéter terminado en una amina aromática. En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en una amina aromática se selecciona entre un politioéter de Fórmula (14), un politioéter de Fórmula (14') y una combinación de los mismos:



en las que:

25 cada  $R^{15}$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_2-C_{10}$ , oxialcanodiilo  $C_{2-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_6-C_8$ , alquilcicloalcanodiilo  $C_{6-10}$  y  $[-(CHR^3)_s-X']_q-(CHR^3)_r$ ; en la que

cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;  
cada  $X'$  se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-

30 en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

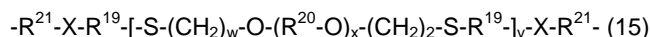
s es un número entero entre 2 y 6;  
q es un número entero entre 1 y 5; y  
r es un número entero entre 2 y 10;

35 cada  $R^{16}$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_3-C_{20}$  y oxialcanodiilo  $C_{3-20}$ ;  
B representa el núcleo de un agente de polifuncionalización  $B(V)_z$  z-valente, en la que:

40 z es un número entero entre 3 y 6; y  
cada V comprende un grupo que es reactivo con un grupo epoxi;  
cada  $-CH(OH)-CH_2-V'$  comprende una fracción resultante de la reacción de V con un grupo epoxi; y

cada Y-NH- se obtiene a partir de una poliamina aromática.

45 En ciertas realizaciones de los politioéteres terminados en una amina aromática de Fórmula (14) y de Fórmula (14'), cada  $-R^{16}-S-R^{15}-S-R^{16}-$  tiene independientemente la estructura de Fórmula (15):



50 en la que:

cada  $R^{19}$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{2-10}$ , oxialcanodiilo  $C_{2-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_6-C_8$ , alquilcicloalcanodiilo  $C_{6-10}$ , heterocicloalcanodiilo  $C_5-C_8$  y  $[-(CHR^3)_s-X']_q-(CHR^3)_r$ ; en la que

55 cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;  
cada  $X'$  se selecciona independientemente entre O, S y -NR-

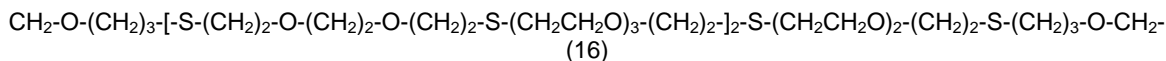
en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

60 s es un número entero entre 2 y 6;  
q es un número entero entre 1 y 5; y  
r es un número entero entre 2 y 10;

65 cada w es independientemente un número entero entre 2 y 6;  
cada x es independientemente un número entero entre 0 y 50;  
y es un número entero entre 1 y 60;

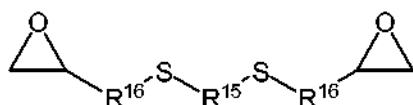
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;  
 cada R<sup>20</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> y oxialcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>; y  
 cada R<sup>21</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> y oxialcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>.

En ciertas realizaciones de los politioéteres terminados en una amina aromática de Fórmula (14) y de Fórmula (14'), cada -R<sup>16</sup>-S-R<sup>15</sup>-S-R<sup>16</sup>- tiene la estructura de Fórmula (16):

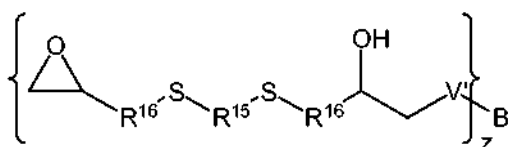


En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en amina comprende los productos de la reacción de reactivos que comprenden:

(a) un politioéter terminado en epoxi seleccionado entre un politioéter terminado en epoxi de Fórmula (17), un politioéter terminado en epoxi de Fórmula (17') y una combinación de los mismos:



(17)



(17')

en las que:

cada R<sup>15</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, oxialcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alquilcicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y  $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X}^i\text{]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ ; en la que

cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;  
 cada X<sup>i</sup> se selecciona independientemente entre O, S y -NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

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

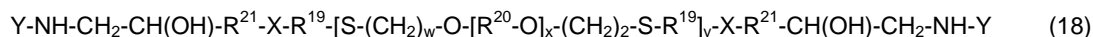
cada R<sup>16</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> y oxialcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>;  
 B representa el núcleo de un agente de polifuncionalización B(V)<sub>z</sub> z-valente, en la que:

z es un número entero entre 3 y 6; y  
 V es un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo epoxi; y  
 -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-V<sup>i</sup>- comprende una fracción resultante de la reacción de V con un grupo epoxi; y

(b) una poliamina aromática.

En ciertas realizaciones de la reacción anterior, la poliamina comprende una poliamina aromática que incluye cualquiera de las poliaminas aromáticas divulgadas en el presente documento. Consecuentemente, en ciertas realizaciones, un politioéter terminado en amina comprende un politioéter terminado en una amina aromática.

En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en amina comprende un aducto de Fórmula (18):



en la que:

cada R<sup>19</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> sustituido en los que cada grupo sustituyente se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>,



alquilcicloalquilo  $C_6-C_{10}$  y heteroalquilo  $C_{5-8}$  y  $-[(CHR^3)_s-X^1]_q-(CHR^3)_r-$ , en la que:

s es un número entero entre 2 y 6;

q es un número entero entre 1 y 5;

r es un número entero entre 2 y 10;

cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y

cada  $X^1$  se selecciona independientemente entre O, S y -NR-, en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada  $R^{20}$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_3-C_{20}$  y oxialcanodiilo  $C_{3-20}$ ;

cada  $R^{21}$  es independientemente un grupo conector divalente;

cada w es independientemente un número entero entre 2 y 6;

cada x es independientemente un número entero entre 0 y 50;

cada y es independientemente un número entero entre 1 y 60;

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

Y-NH- se obtiene a partir de una poliamina aromática.

Los politioéteres terminados en amina incluyen cualquiera de los divulgados en las Patentes de EE.UU. nº 7.879.955 y 7.622.548.

En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en amina comprende Permapol® L5534 (PRC-DeSoto International).

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más tipos diferentes de relleno. Algunos rellenos adecuados incluyen los conocidos habitualmente en la materia, incluyendo rellenos inorgánicos, tales como negro de carbón y carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) y rellenos ligeros adecuados incluyen, por ejemplo, los descritos en la Patente de EE.UU. nº 6.525.168. En ciertas realizaciones, una composición incluye desde el 5 % en peso hasta el 60 % en peso del relleno o de la combinación de rellenos, desde el 10 % en peso hasta el 50 % en peso y en ciertas realizaciones, desde el 20 % en peso hasta el 40 % en peso, basado en el peso en seco total de la composición.

Como puede apreciarse, los prepolímeros de poliisocianato, las poliaminas y los rellenos empleados en una composición, así como cualquier aditivo, pueden seleccionarse de forma que sean compatibles entre sí.

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

Según se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u otro efecto de opacidad y/o visual a la composición. Un colorante puede estar en cualquier forma adecuada, tal como partículas individuales, dispersiones, soluciones y/o copos. En una composición puede usarse un único colorante o una combinación de dos o más colorantes.

Algunos ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, tinturas y tintes, tales como los usados en la industria de la pintura y/o los recogidos por la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido e insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden ser incorporados en una composición mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico. Algunos ejemplos de pigmentos y/o de composiciones de pigmentos incluyen pigmento en bruto de carbazol dioxazina, azo, monoazo, diazo, naftol AS, de tipo sal (copos), bencimidazolona, isoindolinona, isoindolina, ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol (rojo de DPPBO), dióxido de titanio, negro de carbón y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Algunos ejemplos de tinturas incluyen aquellas que están basadas en un disolvente y/o que son acuosas, tales como verde o azul ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno y quinacridona. Algunos ejemplos de tintes incluyen pigmentos dispersados basados en agua o portadores miscibles en agua tales como Aqua-Chem® 896 (disponible en Degussa, Inc.), CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS (disponible en Accurate Dispersions division of Eastman Chemical, Inc.).

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 14 % en peso de negro de carbón, desde aproximadamente el 4 % en peso hasta aproximadamente el 12 % en peso de negro de carbón, desde aproximadamente el 6 % en peso hasta aproximadamente el 11 % en peso de negro de carbón, desde

aproximadamente el 6 % en peso hasta aproximadamente el 10 % en peso de negro de carbón y en ciertas realizaciones, desde aproximadamente el 6,6 % en peso hasta aproximadamente el 9,5 % en peso de negro de carbón.

5 Como se ha mencionado 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 de nanopartículas y/o de partículas colorantes muy dispersadas que producen un efecto deseado de color visible y/o de opacidad y/o visual. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tinturas que tienen un tamaño de partícula menor de 150 nm, tal como menor de 70 nm o menor de 30 nm. Las nanopartículas pueden ser producidas moliendo pigmentos madre orgánicos o inorgánicos con un medio de molienda que tenga un tamaño de partícula menor de 0,5 mm. Algunos ejemplos de dispersiones de nanopartículas y de los métodos para su elaboración se divulgan en la Patente de EE.UU. nº 6.875.800. Las dispersiones de nanopartículas también pueden ser producidas mediante una cristalización, una precipitación, una condensación en fase gaseosa y/o una abrasión química (es decir, una disolución parcial). Para minimizar la reaglomeración de las nanopartículas en el recubrimiento, puede usarse una dispersión de nanopartículas recubiertas con resina. Según se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas recubiertas con resina" se refiere a una fase continua en las que están dispersadas las "micropartículas de composite" individuales que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la nanopartícula. Algunos ejemplos de dispersiones que contienen nanopartículas recubiertas con resina y los métodos para su elaboración se divulgan en la Patente de EE.UU. nº 7438.972.

Algunos ejemplos de composiciones de efecto especial que pueden usarse 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, fotocromía, fotosensibilidad, termocromía, goniocromía y/o que cambian de color. Algunas composiciones adicionales de efecto especial pueden proporcionar otras propiedades apreciables, tales como opacidad o textura. En ciertas realizaciones, las composiciones de efecto especial pueden producir un cambio de color, de forma que el color de una composición cambia cuando el recubrimiento se observa desde diferentes ángulos. Algunos ejemplos de composiciones de efecto de color se divulgan en la Patente de EE.UU. nº 6.894.086. Algunas composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica transparente recubierta y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia sea el resultado de un diferencial en el índice de refracción en el material, y no sea debida a la diferencia entre el índice de refracción de la superficie del material y el del aire. En general, un colorante puede comprender desde el 1 % en peso hasta el 65 % en peso de una composición, desde el 2 % en peso hasta el 50 % en peso, tal como desde el 3 % en peso hasta el 40 % en peso, o desde el 5 % en peso hasta el 35 % en peso, basándose el porcentaje en peso en el peso en seco total de la composición.

Pueden usarse tixotropos, por ejemplo, sílice, en una cantidad de desde aproximadamente el 0,1 % en peso hasta el 5 % en peso, basado en el peso en seco total de la composición.

Puede haber presentes acelerantes en una cantidad de desde aproximadamente el 0,1 hasta el 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Algunos ejemplos de acelerantes adecuados incluyen 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO®, Air Products, Chemical Additives Division) y DMP-30® (una composición acelerante que incluye 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol).

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

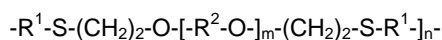
Los agentes de enmascaramiento, tales como aroma de pino u otras esencias, que pueden ser útiles en el enmascaramiento de cualquier olor de nivel bajo de la composición, pueden estar presentes en una cantidad de desde aproximadamente el 0,1 % en peso hasta el 1 % en peso, basado en el peso en seco total de la composición.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender un plastificante que puede facilitar el uso de los prepolímeros que tienen una mayor temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de lo que habitualmente sería útil en un sellante aeroespacial. Por ejemplo, el uso de un plastificante puede efectivamente reducir la  $T_g$  de una composición, y aumentar así la flexibilidad a baja temperatura de la composición polimerizable curada más allá de lo que se esperaría sobre la base de la  $T_g$  de los prepolímeros individuales. 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 desde el 1 % en peso hasta el 40 % en peso de una composición, o desde el 1 % en peso hasta el 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 de, por ejemplo, desde el 0 % en peso hasta el 15 % en peso, desde el 0 % en peso hasta el 10 % en peso, o desde el 0 % en peso hasta el 5 % en peso, basada 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 repetitiva, incluyendo tioles, politioles, tioéteres, politioéteres, poliformales y polisulfuros poliméricos. Un "tiol", según se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que comprende un grupo tiol o mercaptano, es decir, un grupo -SH, tanto como único grupo funcional como junto con otros grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, como es el caso, por ejemplo, con los tioglicérols. Un politiol se refiere a un compuesto tal que tiene más de un grupo -SH, tal como un ditiol o una funcionalidad tiol mayor. Dichos grupos normalmente son terminales y/o laterales, de forma que tienen un hidrógeno activo que es reactivo con otros grupos funcionales. Según se usa en el presente documento, el término "polisulfuro" se refiere a cualquier compuesto que comprenda un enlace de azufre-azufre (-S-S-). Un politiol puede comprender tanto un azufre terminal y/o como lateral (-SH) y un átomo de azufre no un reactivo (-S- o -S-S-). Por lo tanto, el término politiol engloba generalmente politioéteres y polisulfuros. Algunos ejemplos de polímeros que contienen azufre adicionales adecuados en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen, por ejemplo, los divulgados en las Patentes de EE.UU. nº 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 comprende la estructura:



en la que R<sup>1</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X'<sup>1</sup>]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>- y -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X'<sup>1</sup>]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>- en la que al menos una unidad -CH<sub>2</sub>- está sustituida por un grupo metilo; R<sup>2</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X'<sup>1</sup>]<sub>q</sub>-(-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-; X' se selecciona entre -O-, -S- y -NR<sup>6</sup>-, en la que R<sup>6</sup> se selecciona entre hidrógeno y metilo; m es un número entero seleccionado entre 0 y 10; n es un número entero seleccionado entre 1 y 60; p es un número entero seleccionado entre 2 y 6; q es un número entero seleccionado entre 1 y 5 y r es un número entero seleccionado entre 2 y 10. Dichos politioéteres se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. nº 6.172.179. El uno o más polímeros adicionales que contienen azufre pueden ser difuncionales o multifuncionales, por ejemplo, que tienen entre 3 y 6 grupos terminales, o una mezcla de los mismos. En ciertas realizaciones, dichos polímeros adicionales que contienen azufre están terminados en amina, y en ciertas realizaciones, terminados en una amina aromática.

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

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden al menos un relleno que es eficaz para reducir la gravedad específica de la composición. En ciertas realizaciones, la gravedad específica de una composición es de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 1,1, desde aproximadamente 0,8 hasta aproximadamente 1, desde aproximadamente 0,7 hasta aproximadamente 0,9, desde aproximadamente 0,75 hasta aproximadamente 0,85 y en ciertas realizaciones, es de aproximadamente 0,8. Algunos medios adecuados para disminuir la gravedad específica de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas tales como las microesferas Expancel® (disponibles en AkzoNobel) o las microesferas de polímero de baja densidad Dualite® (disponibles en Henkel). En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden desde aproximadamente el 1 % en peso hasta aproximadamente el 12 % en peso de un relleno de baja gravedad específica tal como, por ejemplo, Dualite E130-095D04, desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 10 % en peso, desde aproximadamente el 4 % en peso hasta aproximadamente el 8 % en peso y en ciertas realizaciones, desde aproximadamente el 4,4 % en peso hasta aproximadamente el 7,7 % en peso.

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 amino terminales de los aductos que contienen azufre divulgados en el presente documento, tales como los isocianatos. Algunos ejemplos de agentes de curado adecuados que son reactivos con los grupos amino incluyen poliisocianatos poliméricos, algunos ejemplos no limitantes de los cuales incluyen, además de los prepolímeros terminados en isocianato divulgados en el presente

documento, poliisocianatos que tienen grupos de esqueleto elegidos entre grupos uretano (-NH-C(O)-O-), grupos tiouretano (-NH-C(O)-S-), grupos tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), enlaces de ditiouretano (-NH-C(S)-S-) y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

5 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación están sustancialmente exentas, o en algunos casos, completamente exentas, de cualquier disolvente tal como un disolvente orgánico o un disolvente acuoso, es decir, agua. Dicho de otra forma, en ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son sustancialmente 100 % sólidas.

10 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden desde aproximadamente el 65 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso de un prepolímero de poliisocianato, desde aproximadamente el 70 % en peso hasta aproximadamente el 90 % en peso, desde aproximadamente el 75 % en peso hasta aproximadamente el 85 % en peso y en ciertas realizaciones, desde aproximadamente el 75,6 % en peso hasta aproximadamente el 83,4 % en peso, de un prepolímero de poliisocianato.

15 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden desde aproximadamente el 1 % en peso hasta aproximadamente el 12 % en peso de una poliamina, desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 10 % en peso, desde aproximadamente el 4 % en peso hasta aproximadamente el 9 % en peso, desde aproximadamente el 5 % en peso hasta aproximadamente el 8 % en peso y en ciertas realizaciones, desde aproximadamente el 5,3 % en peso hasta aproximadamente el 7,9 % en peso, de una poliamina.

20 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 8 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 5 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática, desde aproximadamente el 4 % en peso hasta aproximadamente el 7 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 4 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática, y en ciertas realizaciones, desde aproximadamente el 4,7 % en peso hasta aproximadamente el 6,4 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 3,2 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática.

25 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden: desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 8 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 5 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática, desde aproximadamente el 4 % en peso hasta aproximadamente el 7 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 4 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática, y en ciertas realizaciones, desde aproximadamente el 4,7 % en peso hasta aproximadamente el 6,4 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 3,2 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática.

30 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden: desde aproximadamente el 65 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso de un prepolímero de poliisocianato y desde aproximadamente el 1 % en peso hasta aproximadamente el 12 % en peso de una poliamina; desde aproximadamente el 70 % en peso hasta aproximadamente el 90 % en peso de un prepolímero de poliisocianato y desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 10 % en peso; desde aproximadamente el 75 % en peso hasta aproximadamente el 85 % en peso de un prepolímero de poliisocianato y desde aproximadamente el 4 % en peso hasta aproximadamente el 9 % en peso; y en ciertas realizaciones, desde aproximadamente el 75,6 % en peso hasta aproximadamente el 83,4 % en peso de un prepolímero de poliisocianato y desde aproximadamente el 5,3 % en peso hasta aproximadamente el 7,9 % en peso de una poliamina.

35 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden: desde aproximadamente el 65 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso de un prepolímero de poliisocianato y desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 8 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 5 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática; desde aproximadamente el 70 % en peso hasta aproximadamente el 90 % en peso de un prepolímero de poliisocianato y desde aproximadamente el 4 % en peso hasta aproximadamente el 7 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 4 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática; desde aproximadamente el 75 % en peso hasta aproximadamente el 85 % en peso de un prepolímero de poliisocianato y desde aproximadamente el 4 % en peso hasta aproximadamente el 7 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 4 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática; y en ciertas realizaciones, desde aproximadamente el 75,6 % en peso hasta aproximadamente el 83,4 % en peso de un prepolímero de poliisocianato y desde aproximadamente el 4,7 % en peso hasta aproximadamente el 6,4 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 3,2 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática.

40 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden: desde aproximadamente el 65 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso de un prepolímero de poliisocianato y desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 8 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 5 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática; desde aproximadamente el 70 % en peso hasta aproximadamente el 90 % en peso de un prepolímero de poliisocianato y desde aproximadamente el 4 % en peso hasta aproximadamente el 7 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 4 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática; desde aproximadamente el 75 % en peso hasta aproximadamente el 85 % en peso de un prepolímero de poliisocianato y desde aproximadamente el 4 % en peso hasta aproximadamente el 7 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 4 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática; y en ciertas realizaciones, desde aproximadamente el 75,6 % en peso hasta aproximadamente el 83,4 % en peso de un prepolímero de poliisocianato y desde aproximadamente el 4,7 % en peso hasta aproximadamente el 6,4 % en peso de una poliamina aromática y desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 3,2 % en peso de un politioéter terminado en una amina aromática.

45 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden usarse, por ejemplo, en composiciones sellantes, de recubrimiento, de encapsulado y de impregnación. Un sellante incluye una composición capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir las condiciones operativas, tales como la humedad y la temperatura, y de bloquear al menos parcialmente la transmisión de materiales, tales como agua, combustible y otros líquidos y gases. Una composición de recubrimiento incluye un recubrimiento que es aplicado sobre la superficie de un sustrato para, por ejemplo, mejorar las propiedades del sustrato tales como el aspecto, la adhesión, la humectabilidad, la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste, la resistencia al combustible y/o la resistencia a la abrasión. Una composición de impregnación incluye un material útil en un conjunto electrónico para proporcionar resistencia a los choques y a las vibraciones y para excluir la humedad y los agentes corrosivos. En

50

55

60

65

ciertas realizaciones, las composiciones sellantes proporcionadas por la presente divulgación son útiles, por ejemplo, como sellantes aeroespaciales y como revestimientos para tanques de combustible.

5 En ciertas realizaciones, las composiciones, tales como los sellantes, pueden proporcionarse en forma de composiciones multi-envase, tales como composiciones bi-envase, en las que un envase comprende uno o más prepolímeros de poliisocianato proporcionados por la presente divulgación y un segundo envase comprende una o más poliaminas que incluyen una o más poliaminas aromáticas y/o uno o más polioéteres terminados en amina proporcionados por la presente divulgación. Pueden añadirse aditivos y/u otros materiales a cualquiera de los envases según se desee o sea necesario. Los dos envases pueden combinarse y mezclarse antes de su uso. En  
10 ciertas realizaciones, la vida útil del uno o más prepolímeros mezclados y de las poliaminas es de al menos aproximadamente 10 minutos, de al menos aproximadamente 15 minutos, de al menos aproximadamente 30 minutos, de al menos aproximadamente 60 minutos y en ciertas realizaciones, de al menos aproximadamente 2 horas, en las que vida útil se refiere al periodo de tiempo durante el cual la composición mezclada sigue siendo adecuada para su uso como sellante después de la mezcla. En ciertas realizaciones, la vida útil es de desde  
15 aproximadamente 15 minutos hasta aproximadamente 60 minutos. La vida útil se refiere al tiempo que una composición sigue siendo vertible después de la mezcla. En ciertas realizaciones, una composición es vertible cuando la viscosidad a 25 °C (Brookfiled a 6 rpm) es de desde aproximadamente el 500 mPas (centipoises (cps)) hasta aproximadamente 15.000 mPas (cps), de menos de aproximadamente 10.000 mPas (cps) y en ciertas realizaciones, es de menos de aproximadamente 5.000 mPas (cps). Una composición es vertible cuando puede  
20 verse desde un recipiente para su uso.

Las composiciones, incluyendo los sellantes, proporcionados por la presente divulgación, pueden ser aplicadas sobre cualquiera de diversos sustratos. Algunos ejemplos de sustratos en los que puede aplicarse una composición incluyen metales tales como titanio, acero inoxidable y aluminio, cualquiera de los cuales puede estar anodizado,  
25 imprimado, con un recubrimiento orgánico o con un recubrimiento cromado; epoxi; uretano; grafito; composites de fibra de vidrio; Kevlar®; acrílicos; y policarbonatos. En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden ser aplicadas en un recubrimiento sobre un sustrato, tal como un recubrimiento de poliuretano.

30 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden ser aplicadas directamente en la superficie del sustrato o bajo una capa subyacente mediante cualquier proceso de recubrimiento adecuado conocido por los expertos habituales en la materia.

35 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden usarse en sellantes de aeronaves y vehículos aeroespaciales, incluyendo, por ejemplo, sellantes para el sellado de las aperturas y para el sellado los tanques de combustible.

40 En ciertas realizaciones, las composiciones curadas proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Según se usa en el presente documento, el término "resistentes al combustible" significa que cuando se aplica una composición sobre un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, tal como un sellante, que muestra un hinchamiento en volumen porcentual no mayor del 40 %, en algunos casos no mayor del 25 %, en algunos casos no mayor del 20 %, en otros casos más no mayor del 10 %, tras una inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y a la presión atmosférica en líquido de referencia de reactor (JRF) de tipo 1 según los métodos similares a los descritos en la ASTM D792 (American Society for Testing and Materials) o la AMS 3269 (Aerospace  
45 Material Specification). El líquido de referencia de reactor JRF de tipo 1, según 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 dibutilo terciario: 1 ± 0,005 % en volumen (véase la AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989, § 3.1.1 etc., disponible en la SAE (Society of Automotive Engineers)).

50 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que muestra un alargamiento de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 2.758 kPa (400 psi) cuando se mide según el procedimiento descrito en la AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de prueba AS5127/1, § 7.7.

55 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que muestra una resistencia a la cizalla del recubrimiento mayor de 1.379 kPa (200 psi) y en algunos casos de al menos 2.758 kPa (400 psi) cuando se mide según el procedimiento descrito en la SAE AS5127/1 párrafo 7.8.

60 En ciertas realizaciones, un sellante curado que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación cumple o excede los requisitos de los sellantes aeroespaciales según se establecen en la AMS 3277.

Adicionalmente, también se proporcionan métodos para el sellado de una apertura utilizando una composición proporcionada por la presente divulgación. Estos métodos comprenden, por ejemplo, la aplicación de una composición proporcionada por la presente divulgación en una superficie para el sellado de una apertura y el curado de la composición. En ciertas realizaciones, una composición puede ser curada en las condiciones ambientales, en  
65 las que las condiciones ambientales se refieren a una temperatura de desde 20 °C hasta 25 °C y con la humedad atmosférica. En ciertas realizaciones, una composición puede ser curada en unas condiciones que engloban una

temperatura de desde 0 °C hasta 100 °C y una humedad de desde el 0 % de RH hasta el 100 % de RH. En ciertas realizaciones, una composición puede ser curada a una temperatura mayor, tal como de al menos 30 °C, de al menos 40 °C y en ciertas realizaciones, de al menos 50 °C. En ciertas realizaciones, una composición puede ser curada a la temperatura ambiente, por ejemplo, a 25 °C. En ciertas realizaciones, una composición puede ser curada tras la exposición a una radiación actínica tal como una radiación ultravioleta. Como también se apreciará, los métodos pueden usarse para el sellado de aperturas en vehículos aeroespaciales que incluyen vehículos de aeronaves y aeroespaciales.

Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación están adicionalmente ilustradas mediante referencia a los siguientes ejemplos, que describen la síntesis, las propiedades y los usos de ciertas composiciones de poliurea.

#### Ejemplo de referencia 1

Poliol de poliformal

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 cuellos de 5 l. El matraz estaba equipado con una manta térmica, un termopar, un controlador de la temperatura y un adaptador Dean-Stark ajustado a un condensador de reflujo, un embudo de decantación y una entrada para una presión positiva de nitrógeno. Los reactivos se agitaron en una atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 118 °C y se mantuvieron a 118 °C durante aproximadamente 7 h. Durante este periodo el agua recogida fue eliminada periódicamente del adaptador Dean-Stark. La mezcla de reacción se enfrió después hasta la temperatura ambiente y se filtró a través de un embudo Buchner de vidrio grueso (volumen de 600 ml) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre el vidrio. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. Después, el filtrado se secó a vacío usando un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador rotatorio, vacío final de 7 torr, baño de agua a 90 °C) para proporcionar un polímero viscoso de color amarillo (1.456 g). El poliol de poliformal de tiodiglicol resultante tenía un número de hidroxilo de 34,5 y una viscosidad de 9,2 Pas (92 poises).

#### Ejemplo de referencia 2

Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en H<sub>12</sub>MDI

Se cargó el poliol de poliformal de tiodiglicol del Ejemplo 1 (450 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 1.000 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para proporcionar una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). El poliol de poliformal se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de Desmodur® W (H<sub>12</sub>MDI) (99,5 g) y de una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (5,50 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 7 h y después se enfrió hasta la temperatura ambiente. Después se añadió una solución al 1 % de cloruro de benzoílo disuelto en metil etil cetona (5,50 g) a la mezcla de reacción. El prepolímero resultante de poliformal-isocianato de tiodiglicol tenía un contenido de isocianato del 3,73 % y una viscosidad de 35,6 Pas (356 poises).

#### Ejemplo de referencia 3

Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en HDI-uretídiona

Se cargó el poliol de poliformal de tiodiglicol del Ejemplo 1 (101 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para proporcionar una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). El poliol de poliformal se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de Desmodur® XP-2730 (HDI-uretídiona poliisocianato alifático) (33,4 g) y de una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (1,4 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aproximadamente 7 h y después se enfrió hasta la temperatura ambiente. Después se añadió una solución al 1 % de cloruro de benzoílo disuelto en metil etil cetona (1,4 g) a la mezcla de reacción. El prepolímero resultante tenía un contenido de isocianato del 3,41 % y una viscosidad de 69,5 Pas (695 poises).

#### Ejemplo de referencia 4

Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en HDI-uretídiona

Se cargó el poliol de poliformal de tiodiglicol del Ejemplo 1 (400 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 1.000 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para proporcionar una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). El poliol de poliformal 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 de una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (5,50 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante aproximadamente 7 h y después se enfrió hasta la

temperatura ambiente. Después se añadió una solución al 1 % de cloruro de benzoilo disuelto en metil etil cetona (5,5 g) a la mezcla de reacción. El prepolímero de poliformal-isocianato de tiodiglicol resultante tenía un contenido de isocianato del 3,31 % y una viscosidad de 69,7 Pas (697 poises).

#### 5 Ejemplo de referencia 5

Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en HDI-uretídiona

10 Se cargó el polioli de poliformal de tiodiglicol del Ejemplo 1 (504 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 1.000 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para proporcionar una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). El polioli de poliformal 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 de 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 después se enfrió hasta la temperatura ambiente. Después se añadió una solución al 1 % de cloruro de benzoilo disuelto en metil etil cetona (10,4 g) a la mezcla de reacción. El prepolímero de poliformal-isocianato de tiodiglicol resultante tenía un contenido de isocianato del 8,94 % y una viscosidad de 4,6 Pas (46 poises).

#### 20 Ejemplo de referencia 6

Prepolímero de poliformal-isocianato terminado en isoforona

25 Se cargó el polioli de poliformal de tiodiglicol del Ejemplo 1 (325 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para proporcionar una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). El polioli de poliformal 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 de 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 después se enfrió hasta la temperatura ambiente. Después se añadió una solución al 1 % de cloruro de benzoilo disuelto en metil etil cetona (4 g) a la mezcla de reacción. El prepolímero de poliformal-isocianato de tiodiglicol resultante tenía un contenido de isocianato del 3,51 % y una viscosidad de 22,9 Pas (229 poises).

#### 35 Ejemplo de referencia 7

Polímero de poliformal terminado en acrilato

40 Se cargó el polímero que contiene azufre del Ejemplo 1 (164,3 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). 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 de 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 después se enfrió hasta la temperatura ambiente. Después 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 17,7 Pas (177 poises).

#### 45 Ejemplo de referencia 8

Polímero de poliformal terminado en alilo

50 Se cargó el polímero que contiene azufre del Ejemplo 1 (143,1 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de alil isocianato (4,8 g) y de 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 después se enfrió hasta la temperatura ambiente. El polímero resultante tenía una viscosidad de 17,6 Pas (176 poises).

#### 60 Ejemplo de referencia 9

Polímero de poliformal terminado en TMI

65 Se cargó el polímero que contiene azufre del Ejemplo 1 (150,9 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de 3-isopropenil-a,a-dimetilbencil isocianato (12,7 g, disponible en Cytec Industries) y de 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 después se enfrió hasta la temperatura ambiente. El polímero resultante tenía una viscosidad de 29,1 Pas (291 poises).

#### Ejemplo de referencia 10

5

Síntesis de un polioli de poliformal trifuncional

Se cargaron tiodiglicol (1.215,81 g), paraformaldehído (95 % de pureza) (300,63 g), Amberlyst™ 15 (212,80 g, Dow Chemical Company), 1,3,5-tris(2-hidroxietil) isocianurato (13,14 g, Aldrich) y tolueno (500 ml) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 3 litros. El matraz estaba equipado con una manta térmica, un termopar, un controlador de la temperatura y un adaptador Dean-Stark ajustado a un condensador de reflujo, un embudo de decantación y una entrada para una presión positiva de nitrógeno. Durante este periodo el agua recogida fue eliminada periódicamente del adaptador Dean-Stark. La agitación comenzó bajo nitrógeno y el lote se calentó a 120 °C y se mantuvo a 120 °C durante aproximadamente 10 h. Después, la mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente y se filtró con succión a través de un embudo Buchner de vidrio grueso (volumen de 600 ml) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre el vidrio. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. Después, el filtrado se arrastró a vacío usando un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador rotatorio, vacío final de 5 torr, baño de agua a 90 °C). Se obtuvo un polímero viscoso de color amarillo (993,53 g). El polímero de poliformal resultante tenía un número de hidroxilo de 25,3 y una viscosidad de 21,4 Pas (214 poises).

20

#### Ejemplo de referencia 11

Síntesis de un polioli de poliformal trifuncional

Se cargaron tiodiglicol (1.209,67 g), paraformaldehído (95 % de pureza) (300,48 g), Amberlyst™ 15 (26,18 g, Dow Chemical Company), 1,3,5-tris(2-hidroxietil) isocianurato (20,9 g, Aldrich) y tolueno (500 ml) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 3 litros. El matraz estaba equipado con una manta térmica, un termopar, un controlador de la temperatura y un adaptador Dean-Stark ajustado a un condensador de reflujo, un embudo de decantación y una entrada para una presión positiva de nitrógeno. Durante este periodo el agua recogida fue eliminada periódicamente del adaptador Dean-Stark. La agitación comenzó bajo nitrógeno y el lote se calentó a 120 °C y se mantuvo a 120 °C durante aproximadamente 10 h. Después, la mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente y se filtró con succión a través de un embudo Buchner de vidrio grueso (volumen de 600 ml) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre el vidrio. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. Después, el filtrado se arrastró a vacío usando un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador rotatorio, vacío final de 5 torr, baño de agua a 90 °C). Se obtuvo un polímero viscoso de color amarillo (953,33 g). El polímero de poliformal resultante tenía un número de hidroxilo de 22,8 y una viscosidad de 37,7 Pas (377 poises).

35

#### Ejemplo de referencia 12

Síntesis de un polioli de poliformal trifuncional

Se cargaron tiodiglicol (1.197,45 g), paraformaldehído (95 % de pureza) (300,83 g), Amberlyst™ 15 (213,06 g, Dow Chemical Company), 1,3,5-tris(2-hidroxietil) isocianurato (52,58 g, Aldrich) y tolueno (500 ml) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 3 litros. El matraz estaba equipado con una manta térmica, un termopar, un controlador de la temperatura y un adaptador Dean-Stark ajustado a un condensador de reflujo, un embudo de decantación y una entrada para una presión positiva de nitrógeno. Durante este periodo el agua recogida fue eliminada periódicamente del adaptador Dean-Stark. La agitación comenzó bajo nitrógeno y el lote se calentó a 120 °C y se mantuvo a 120 °C durante aproximadamente 10 h. Después, la mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente y se filtró con succión a través de un embudo Buchner de vidrio grueso (volumen de 600 ml) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre el vidrio. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. Después, el filtrado se arrastró a vacío usando un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador rotatorio, vacío final de 5 torr, 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 número de hidroxilo de 23,2 y una viscosidad de 94,2 Pas (942 poises).

45

50

#### Ejemplo de referencia 13

Polioli de poliformal trifuncional terminado en acrilato

Se cargó el polímero de poliformal del Ejemplo 10 (222,40 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). 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 de 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 después se enfrió hasta la temperatura ambiente. El polímero terminado en acrilato resultante (222,08 g) tenía una viscosidad de 29,9 Pas (299 poises).

65



**Ejemplo de referencia 14**

Poliol de poliformal trifuncional terminado en acrilato

- 5 Se cargó el polímero de poliformal del Ejemplo 11 (247,26 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). 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 de una solución al 0,05 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (2,66 g).  
 10 reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 h y después se enfrió hasta la temperatura ambiente. El polímero terminado en acrilato resultante (242,14 g) tenía una viscosidad de 43,9 Pas (439 poises).

**Ejemplo de referencia 15**

- 15 Polioli de poliformal trifuncional terminado en acrilato

- Se cargó el polímero de poliformal del Ejemplo 12 (243,71 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). 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 de una solución al 0,05 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (2,74 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 h y después se enfrió hasta la temperatura ambiente. El polímero terminado en acrilato resultante (226,09 g) tenía una viscosidad de 102,6 Pas (1,026 poises).

**Ejemplo de referencia 16**

Polioli de poliformal trifuncional terminado en TMI

- 30 Se cargó el polímero de poliformal del Ejemplo 10 (222,6 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil isocianato (TMI) (20,25 g, Cytec Industries) y de una solución al 0,05 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (2,47 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 6 h y después se enfrió hasta la temperatura ambiente. El polímero terminado en TMI resultante (217,32) tenía una viscosidad de 37,8 Pas (378 poises).  
 35

**Ejemplo de referencia 17**

- 40 Polioli de poliformal trifuncional terminado en TMI

- Se cargó el polímero de poliformal del Ejemplo 10 (243,70 g) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil isocianato (20,18 g, Cytec Industries) y de una solución al 0,05 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (2,62 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 6 h y después se enfrió hasta la temperatura ambiente. El polímero terminado en TMI resultante (230,42 g) tenía una viscosidad de 126,1 Pas (1.261 poises).  
 45

**Ejemplo de referencia 18**

Polímero de polioéter terminado en isoforona diisocianato

- 55 Se cargó Permapol® 3.1E (756,50 g, PRC-Desoto Inc, Sylmar, CA) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 1.000 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F) a vacío durante una hora. Después, el polímero se enfrió hasta la temperatura ambiente, seguido de la adición de Desmodur® I (IPDI) (130,16 g) y de Polycat® 8 (0,11 g, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA). La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura ambiente durante 1,5 h. Después se añadió cloruro de benzoilo (0,035 g) a la mezcla de reacción. El polímero resultante tenía un contenido de isocianato del 3,26 % y una viscosidad de 61,0 Pas (610 poises).  
 60

**Ejemplo de referencia 19**

Polímero de politioéter terminado en TDI

- 5 Se cargó Permapol® 3.1E (756,50 g, PRC-Desoto Inc, Sylmar, CA) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 1.000 ml. El matraz estaba equipado con una manta, un termopar, un controlador de la temperatura, una entrada para una presión positiva de nitrógeno y un agitador mecánico (PTFE de palas y rodamientos). El polímero se agitó a aproximadamente 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F) a vacío durante una hora. Después, el polímero se enfrió hasta la temperatura ambiente, seguido de la adición de tolueno diisocianato (TDI) (102,29 g) y de Polycat® 8 (0,030 g, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA). La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura ambiente durante 1,5 h. Después se añadió cloruro de benzoílo (0,054 g) a la mezcla de reacción. El polímero resultante tenía un contenido de isocianato del 3,17 % y una viscosidad de 74,8 Pas (748 poises).

**Ejemplo de referencia 20**

- 15 Síntesis de un politioéter terminado en amina

Se añadió dimercaptodioxaoctano (DMDO) 253,4 g, 1,39 mol) a un matraz de 4 cuellos de 1 litro en una atmósfera de nitrógeno. Con agitación, el contenido del matraz se calentó a 50 °C y se añadieron 146,6 g (0,93 mol) de dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) durante 1 h. La temperatura de la mezcla de reacción se incrementó hasta 70 °C y se añadieron 0,05 g del iniciador exento de radicales Vazo® 67 (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), Du Pont). La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo a 70 °C durante una hora más. La finalización de la reacción del DEG-DVE con el DMDO fue indicada por un valor equivalente del mercaptano de 420. Se añadió alil glicidil éter (AGE) (110,87 g, 0,97 mol, exceso estequiométrico del 2 %) a 70 °C durante 1 h, y la mezcla de reacción se calentó a 70 °C durante una hora más. Después se añadieron diez porciones de Vazo® 67 (0,165 g cada vez) a intervalos de 3 h a 70 °C. Después de la adición de Vazo® 67, la mezcla de reacción se calentó a 70 °C durante 5 h. La mezcla de reacción se desgasificó después a 70 °C/4-5 mm de Hg durante 3 h para proporcionar un politioéter líquido terminado en epoxi que tiene un color amarillo pálido, una viscosidad de 0,50 Pas (5,0 poises) y un valor equivalente de epoxi de 563. El rendimiento de la reacción fue de 508,7 g (100 %).

30 Se cargó un matraz de 4 cuellos de 3 litros con 1.703,46 g (1,51 moles) del politioéter terminado en epoxi y 647,49 g (3,02 moles) de Ethacure® 300 (Huntsman Inc.). Los reactivos se mezclaron a vacío (10 mm de Hg) durante 0,25 h. Se añadió Polycat® 8 (0,47 g, 0,0037 mol) y la mezcla se calentó a 84-92 °C durante 10 h. El aducto de politioéter terminado en amina tenía un color marrón claro y una viscosidad de 0,6 Pas (6 poises).

**Ejemplo 21**

Composición de politioéter terminado en IPDI y de politioéter terminado en amina

- 40 Se mezclaron en primer lugar el politioéter terminado en IPDI del Ejemplo 18 (57,76 g), negro de carbón (7,2 g, Cabot), Dualite® E130-095D04 (4,8 g, Henkel), Ethacure® 300 (3,6 g, Albemarle) y el aducto de politioéter terminado en amina del Ejemplo 21 (2,4 g) a mano, y después se mezclaron durante 60 segundos a 2.300 rpm en una mezcladora rápida (DAC 600 FVZ).

**Ejemplo 22**

Composición de politioéter terminado en IPDI y de poliamina aromática

- 50 Se mezclaron en primer lugar el politioéter terminado en IPDI del Ejemplo 18 (63,2 g), negro de carbón (6,0 g, Cabot), Dualite® E130-095D04 (4,0 g, Henkel) y Ethacure® 300 (5,0 g, Albemarle) a mano, y después se mezclaron durante 60 segundos a 2.300 rpm en una mezcladora rápida (DAC 600 FVZ).

**Ejemplo 23**

- 55 Composición de politioéter terminado en IPDI y de poliamina aromática

Se mezclaron en primer lugar el politioéter terminado en IPDI del Ejemplo 18 (60,44 g), negro de carbón (4,8 g, Cabot), Dualite® E130-095D04 (3,2 g, Henkel) y Ethacure® 100 (4,0 g, Albemarle) a mano, y después se mezclaron durante 60 segundos a 2.300 rpm en una mezcladora rápida (DAC 600 FVZ).

**Ejemplo 24**

Composición de politioéter terminado en IPDI y de politioéter terminado en amina

- 65 Se mezclaron en primer lugar el politioéter terminado en IPDI del Ejemplo 18 (60,00 g), negro de carbón (7,2 g, Cabot), Dualite® E130-095D04 (6,0 g, Henkel), Ethacure® 300 (3,74 g, Albemarle) y el aducto de politioéter

terminado en amina del Ejemplo 21 (2,49 g) a mano, y después se mezclaron durante 60 segundos a 2.300 rpm en una mezcladora rápida (DAC 600 FVZ).

**Ejemplo 25**

5 Composición de politioéter terminado en IPDI y de politioéter terminado en amina

10 Se mezclaron en primer lugar el politioéter terminado en IPDI del Ejemplo 18 (60,00 g), negro de carbón (7,2 g, Cabot), Dualite® E130-095D04 (6,0 g, Henkel), Ethacure® 300 (4,75 g, Albemarle) y el aducto de politioéter terminado en amina del Ejemplo 21 (2,4 g) a mano, y después se mezclaron durante 60 segundos a 2.300 rpm en una mezcladora rápida (DAC 600 FVZ).

**Ejemplo 26**

15 Composición de politioéter terminado en IPDI y de poliamina aromática

20 Se mezclaron en primer lugar el politioéter terminado en IPDI del Ejemplo 18 (60,00 g), negro de carbón (7,2 g, Cabot), Dualite® E130-095D04 (4,8 g, Henkel) y Ethacure® 100 (3,97 g, Albemarle) a mano, y después se mezclaron durante 60 segundos a 2.300 rpm en una mezcladora rápida (DAC 600 FVZ).

**Ejemplo 27**

Composición de politioéter terminado en TDI y de poliamina aromática

25 Se mezclaron en primer lugar el politioéter terminado en TDI del Ejemplo 19 (50,00 g), negro de carbón (6,0 g, Cabot), Dualite® E130-095D04 (4,0 g, Henkel) y Ethacure® 300 (3,85 g, Albemarle) a mano, y después se mezclaron durante 60 segundos a 2.300 rpm en una mezcladora rápida (DAC 600 FVZ).

**Ejemplo 28**

30 Composiciones curadas

35 Se puso una lámina de polietileno de 12" x 12" de grosor en una placa plana de acero inoxidable de 30,5 x 30,5 x 0,64 cm (12" x 12" x 1/4"). Se colocaron cuatro separadores de 30,5 x 2,54 x 0,32 cm (12" x 1" x 1/8") en los bordes de la lámina de polietileno.

40 Cada composición mezclada de los Ejemplos 21 hasta 27 se vertió uniformemente en la lámina de polietileno entre los separadores. Se puso una segunda lámina de polietileno de 30,5 x 30,5 cm (12" x 12") de grosor la parte superior de la composición, de forma que la segunda lámina de polietileno estuviera separada de la primera lámina de polietileno por los separadores de 0,32 cm (1/8"). Se puso una segunda lámina de acero inoxidable de 30,5 x 30,5 x 0,64 cm (12" x 12" x 1/4") en la parte superior de la segunda lámina de polietileno. La composición, intercalada entre las dos láminas de polietileno, se curó a la temperatura ambiente durante 48 h, seguido de un curado de 24 horas a 60 °C (140 °F). Finalmente, se retiraron las láminas de polietileno y se obtuvo una lámina plana de 0,32 cm (1/8 in) de grosor de polímero curado.

45 Los datos de la dureza, la resistencia a la tracción y el alargamiento (T/E) y la resistencia al rasgado se proporcionan en la Tabla 1. La dureza del polímero curado se midió según la ASTM D2240, la resistencia a la tracción y el alargamiento se midieron según la ASTM D412 y la resistencia al rasgado se midió según la ASTM D624 Die C.

50 La vida útil se define como el tiempo que transcurre desde el momento en el que se mezclan por primera vez el isocianato y la amina y el momento en el que la composición mezclada ya no es vertible.

55 Los constituyentes de las composiciones descritas en los Ejemplos 21-27 se resumen en la Tabla 1. Las propiedades de las composiciones curadas de los Ejemplos 21-27 se resumen en la Tabla 2.

REIVINDICACIONES

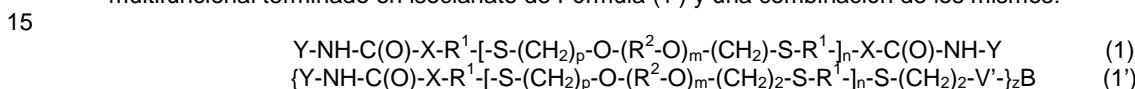
1. Una composición que comprende:

5 (a) un prepolímero de poliisocianato que comprende el producto de la reacción de reactivos que comprenden:

(i) un diisocianato que tiene un primer grupo isocianato y un segundo grupo isocianato, en donde la reactividad del primer grupo isocianato con un grupo tiol es mayor que la reactividad del segundo grupo isocianato con el grupo tiol; y

10 (ii) un polímero que contiene azufre terminado en tiol,

en donde el prepolímero de poliisocianato se selecciona entre un prepolímero de politioéter terminado en isocianato seleccionado entre un politioéter difuncional terminado en isocianato de Fórmula (1), un politioéter multifuncional terminado en isocianato de Fórmula (1') y una combinación de los mismos:



en las que:

20 cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> sustituido en donde los grupos sustituyentes se seleccionan entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alquilocicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y heterocicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y  $[-(CHR^3)_s-X^t-]_q-[-(CHR^3)_r-]$ , en la que:

25 s es un número entero entre 2 y 6;  
 q es un número entero entre 1 y 5;  
 r es un número entero entre 2 y 10;  
 cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y  
 cada X<sup>t</sup> se selecciona independientemente entre O, S y -NR-,

30 en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;  
 cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alquilocicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> y  $[-(CHR^3)_s-X^t-]_q-[-(CHR^3)_r-]$ , en la que s, q, r, R<sup>3</sup> y X<sup>t</sup> son como se han definido anteriormente;

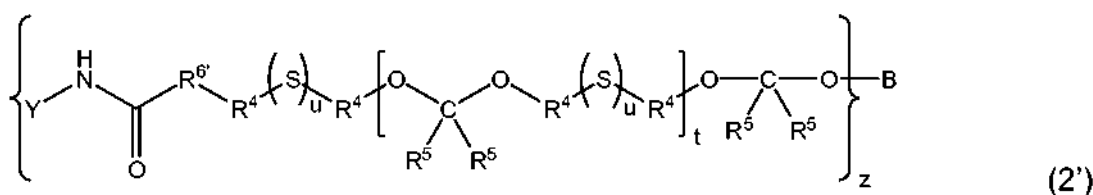
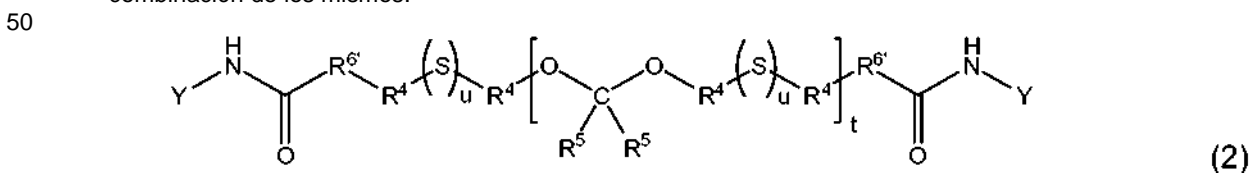
35 m es un número entero entre 0 y 50;  
 n es un número entero entre 1 y 60;  
 p es un número entero entre 2 y 6; y

cada X es S;

40 B representa un núcleo de un agente polifuncionalización B(V)<sub>z</sub> z-valente, en el que:

z es un número entero entre 3 y 6; y  
 cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal;

45 cada -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-V<sup>t</sup>- es una fracción obtenida a partir de la reacción de V con un tiol; y  
 cada Y-NH-C(O)- es un grupo obtenido a partir del diisocianato;  
 un prepolímero de poliformal terminado en isocianato seleccionado entre un poliformal difuncional terminado en isocianato de Fórmula (2), un poliformal multifuncional terminado en isocianato de Fórmula (2') y una combinación de los mismos:



en las que:

- 5 t es un número entero seleccionado entre 1 y 50;  
 cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;  
 cada  $R^4$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_2-C_6$ ;  
 cada  $R^5$  se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , fenilalquilo  $C_7-C_{12}$ , fenilalquilo  $C_{7-12}$   
 sustituido, cicloalquilalquilo  $C_6-C_{12}$ , cicloalquilalquilo  $C_6-C_{12}$  sustituido, cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{12}$   
 sustituido, arilo  $C_6-C_{12}$  y arilo  $C_6-C_{12}$  sustituido;  
 10 cada  $-R^{6i}-$  se obtiene a partir de un grupo que comprende un grupo tiol terminal;  
 B representa un núcleo de un poliol  $B(OH)_z$  z-valente en el que z es un número entero entre 3 y 6; y  
 cada  $Y-NH-C(O)-$  es una fracción obtenida a partir del diisocianato;

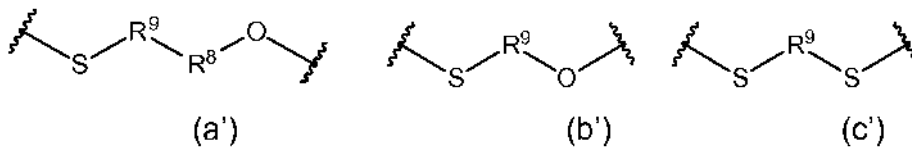
y una combinación de los mismos;

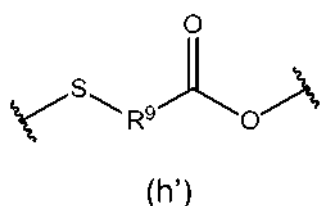
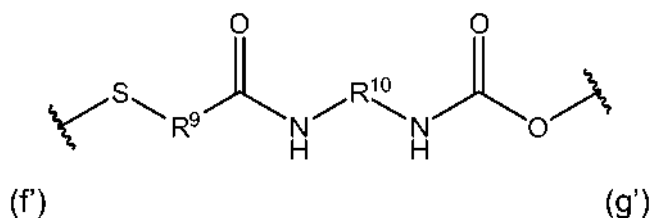
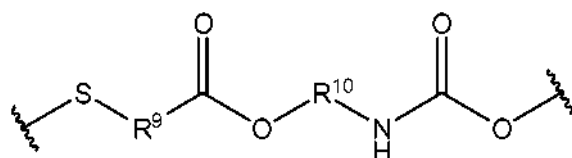
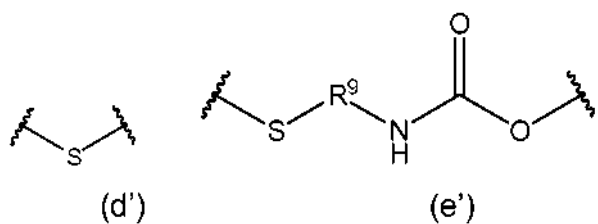
- 15 en donde la proporción molar entre los grupos isocianato y los grupos tiol es de desde 2,1:1 hasta 2,5:1; y

(b) una poliamina seleccionada entre una poliamina aromática, un aducto de polioéter terminado en una amina aromática y una combinación de los mismos.

- 20 2. La composición de la reivindicación 1, en la que la proporción molar es de aproximadamente 2,2:1.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que cada  $-R^{6i}-$  se selecciona independientemente entre una fracción de Fórmula (a'), de Fórmula (b'), de Fórmula (c'), de Fórmula (d'), de Fórmula (e'), de Fórmula (f'), de Fórmula (g') y de Fórmula (h'):





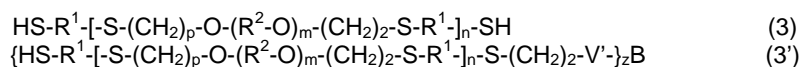
en las que:

- 5 cada R<sup>8</sup> se selecciona independientemente entre una fracción obtenida a partir de un diisocianato y una fracción obtenida a partir de un monoisocianato insaturado etilénicamente;  
 cada R<sup>9</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> y heteroalcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>; y  
 cada R<sup>10</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, heteroalcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, arenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, arenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, heteroarenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, heteroarenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, heterocicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, alcanarenodiilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, heteroalcanarenodiilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> sustituido, alcanocicloalcanodiilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> y alcanocicloalcanodiilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> sustituido.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el diisocianato se selecciona entre p-2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato, isoforona diisocianato y una combinación de cualquiera de los anteriores.

5. La composición de la reivindicación 1, que comprende un catalizador metálico de acetilacetato.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero que contiene azufre terminado en tiol comprende un polioéter terminado en tiol, seleccionado preferentemente entre un polioéter terminado en tiol de Fórmula (3), un polioéter terminado en tiol de Fórmula (3') y una combinación de los mismos:



25 en las que:

cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> sustituido en donde los grupos sustituyentes se seleccionan entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alquilocicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>

y heterocicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}^1]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$ , en la que:

s es un número entero entre 2 y 6;  
 q es un número entero entre 1 y 5;  
 r es un número entero entre 2 y 10;  
 cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y  
 cada X' se selecciona independientemente entre O, S y -NR-,

en las que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;  
 cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, alquilocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub> y  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}^1]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$ , en la que s, q, r, R<sup>3</sup> y X' son como se han definido anteriormente;

m es un número entero entre 0 y 50;

n es un número entero entre 1 y 60;

p es un número entero entre 2 y 6;

B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización B(V)<sub>z</sub> z-valente terminado en vinilo en el que:

z es un número entero entre 3 y 6; y

cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal; y

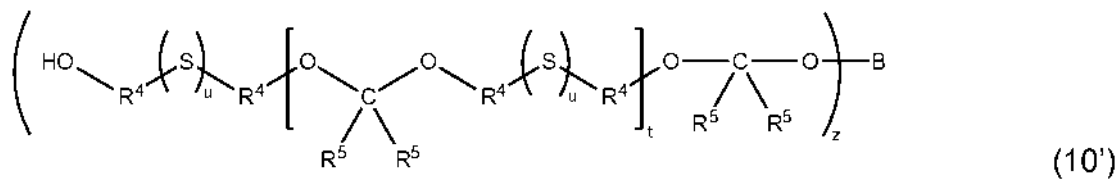
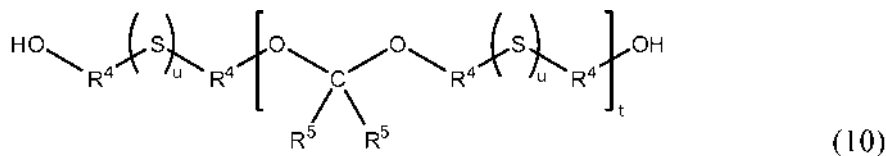
cada -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-V- se obtiene a partir de la reacción de V con un tiol.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero que contiene azufre terminado en tiol comprende un poliformal terminado en tiol.

8. La composición de la reivindicación 7, en la que el poliformal terminado en tiol comprende los productos de la reacción de reactivos que comprenden (a) y (b), en donde:

a) comprende los productos de la reacción de reactivos que comprenden (i) y (ii), en donde:

(i) comprende un poliol que contiene azufre seleccionado entre un poliol de Fórmula (10), un poliol de Fórmula (10') y una combinación de los mismos:



en las que:

t es un número entero seleccionado entre 1 y 50;

cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;

cada R<sup>4</sup> se selecciona independientemente de alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

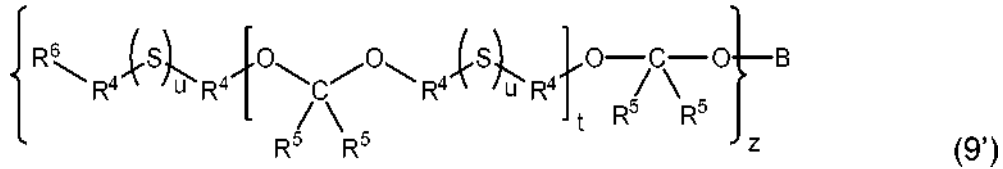
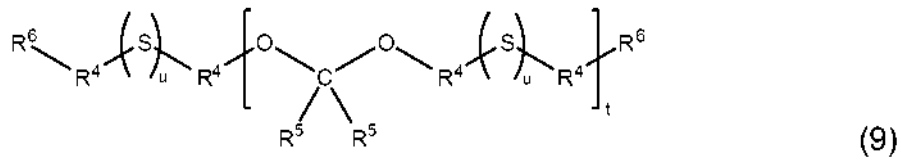
cada R<sup>5</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, fenilalquilo C<sub>7-12</sub> sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6-C12</sub> sustituido, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3-C12</sub> sustituido, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y arilo C<sub>6-C12</sub> sustituido; y

B representa un núcleo de un poliol B(OH)<sub>z</sub> z-valente en el que z es un número entero entre 3 y 6; y

(ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, una tiourea, un monoisocianato insaturado etilénicamente y un tosilato; y

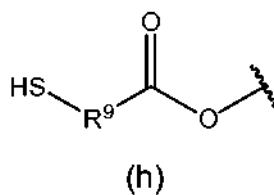
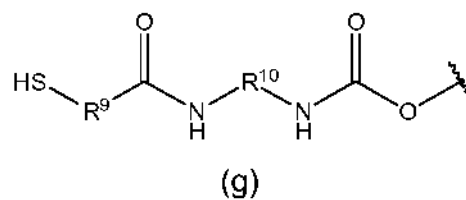
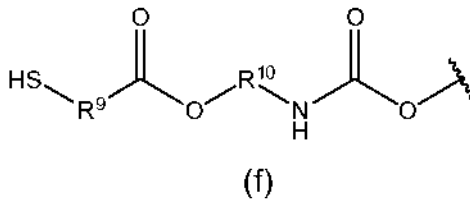
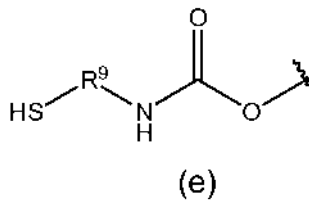
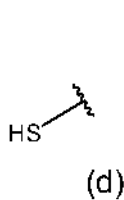
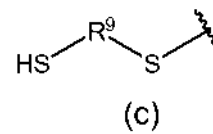
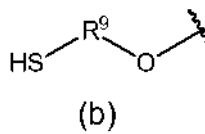
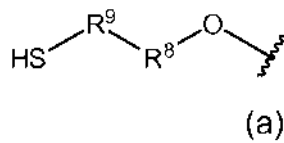
(b) comprende un mercaptoalcohol cuando (ii) comprende un diisocianato, un sulfhidruro metálico cuando (ii) comprende una tiourea, un ditiol cuando (ii) comprende un monoisocianato insaturado etilénicamente y un sulfhidruro metálico cuando (ii) comprende un tosilato.

9. La composición de la reivindicación 7, en la que el poliformal terminado en tiol se selecciona entre un poliformal terminado en tiol de Fórmula (9), un poliformal terminado en tiol Fórmula (9') o una combinación de los mismos:



en las que:

- 5 t es un número entero seleccionado entre 1 y 50;  
 cada u se selecciona independientemente entre 1 y 2;  
 cada R<sup>4</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;  
 cada R<sup>5</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>  
 10 sustituido, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>  
 sustituido, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido; y  
 cada R<sup>6</sup> es un grupo que comprende un grupo tiol terminal; y  
 B representa un núcleo de un poliol B(OH)<sub>z</sub> z-valente en el que z es un número entero entre 3 y 6, en donde  
 15 preferentemente cada R<sup>6</sup> es independientemente un grupo terminado en tiol seleccionado entre un grupo de  
 Fórmula (a), de Fórmula (b), de Fórmula (c), de Fórmula (d), de Fórmula (e), de Fórmula (f), de Fórmula (g) y de  
 Fórmula (h):



en las que:

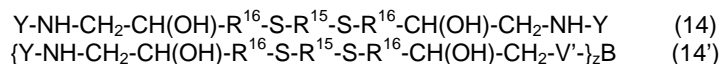
- 25 cada R<sup>8</sup> se selecciona independientemente entre una fracción obtenida a partir de a diisocianato y una fracción  
 obtenida a partir de un monoisocianato insaturado etilénicamente;



cada R<sup>9</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> y heteroalcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>; y  
 cada R<sup>10</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, heteroalcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, arenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>,  
 arenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, heteroarenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, heteroarenodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, cicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>,  
 cicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, heterocicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> sustituido,  
 5 alcanarenodiilo C<sub>7-18</sub>, heteroalcanoarenodiilo C<sub>7-18</sub> sustituido, alcanocicloalcanodiilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> y  
 alcanocicloalcanodiilo C<sub>4-18</sub> sustituido.

10. La composición de la reivindicación 1, en la que la poliamina comprende una poliamina aromática.

10 11. La composición de la reivindicación 1, en la que el aducto de polioéter terminado en amina se selecciona entre  
 un aducto de Fórmula (14), un aducto de Fórmula (14') y una combinación de los mismos:



15 en las que:

cada R<sup>15</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, oxialcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>,  
 20 alquilcicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub> y  $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X}'\text{]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ ; en donde

cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;  
 cada X' se selecciona independientemente entre O, S y -NR- en donde R se selecciona entre hidrógeno y  
 metilo;  
 s es un número entero entre 2 y 6;  
 25 q es un número entero entre 1 y 5; y  
 r es un número entero entre 2 y 10;

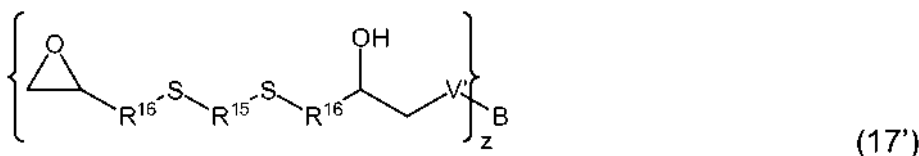
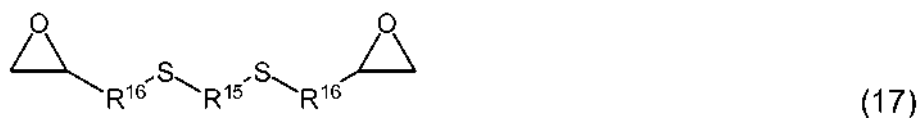
cada R<sup>16</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> y oxialcanodiilo C<sub>3-20</sub>;  
 B representa el núcleo de un agente de polifuncionalización B(V)<sub>z</sub> z-valente, en donde:

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

35 cada -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-V' comprende una fracción resultante de la reacción de V con un grupo epoxi; y  
 cada Y-NH- se obtiene a partir de una poliamina aromática.

12. La composición de la reivindicación 1, en la que el aducto de polioéter terminado en amina comprende los  
 productos de la reacción de reactivos que comprenden:

40 (a) un polioéter terminado en epoxi seleccionado entre un polioéter terminado en epoxi de Fórmula (17), un  
 polioéter terminado en epoxi de Fórmula (17') y una combinación de los mismos:



45 en las que:

cada R<sup>15</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, oxialcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6</sub>-  
 C<sub>8</sub>, alquilcicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub> y  $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X}'\text{]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ , en la que

50 cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;  
 cada X' se selecciona independientemente entre O, S y -NR-

en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

55 s es un número entero entre 2 y 6;

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

5 cada  $R^{16}$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_3-C_{20}$  y oxialcanodiilo  $C_{3-20}$ ;  
B representa el núcleo de un agente de polifuncionalización  $B(V)_z$  z-valente, en donde:

z es un número entero entre 3 y 6; y  
V es un grupo que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo epoxi; y

10  $-CH(OH)-CH_2-V'$  comprende una fracción resultante de la reacción de V con un grupo epoxi; y

(b) una poliamina aromática.

15 13. Un sellante que comprende la composición de la reivindicación 1, en donde la gravedad específica del sellante es de desde 0,5 hasta 1,1.

14. Una apertura sellada que es sellada con un sellante que comprende la composición de la reivindicación 1.

20 15. La composición de la reivindicación 8, en la que el polioliol que contiene azufre de Fórmula (10) comprende los productos de la reacción de reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol y formaldehído.

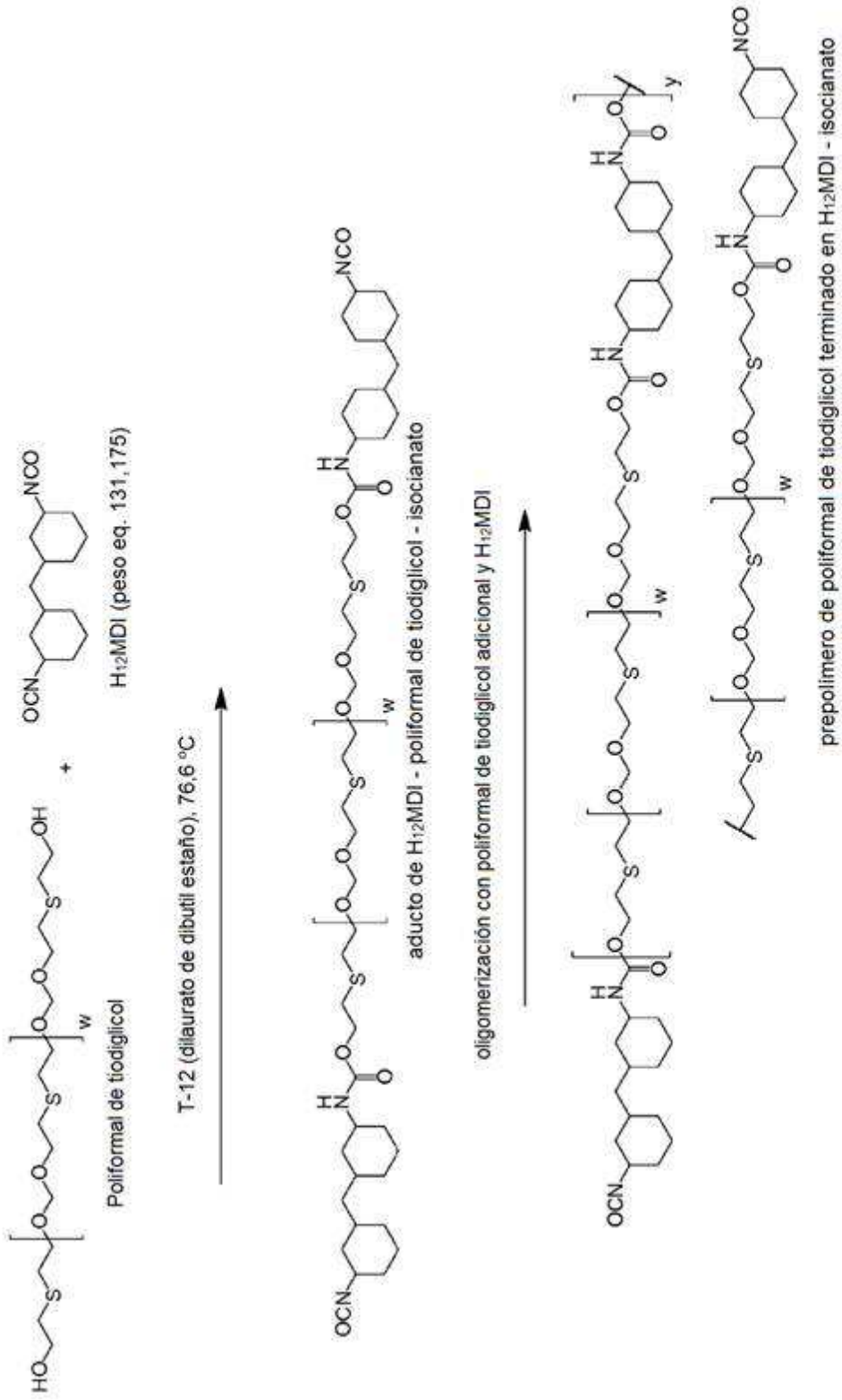


FIGURA 1

Tabla 1.

| Ejemplo | Prepolímero de isocianato | Peso de la resina (g   % en peso) | Negro de carbón (g   % en peso) | Dualite® E130-095D04 (g   % en peso) | Ethacure® 300 (g   % en peso) | Ethacure® 100 (g   % en peso) | Polioéter terminado en amina (Ejemplo 21) (g   % en peso) |
|---------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| 21      | Ejemplo 18                | 57,8   76,3                       | 7,2   9,5                       | 4,8   6,3                            | 3,6   4,7                     | 0   0                         | 2,4   3,2   |
| 22      | Ejemplo 18                | 63,2   80,8                       | 6,0   7,7                       | 4,0   5,1                            | 5,0   6,4                     | 0   0                         | 0   0   |
| 23      | Ejemplo 18                | 60,4   83,4                       | 4,8   6,6                       | 3,2   4,4                            | 0   0                         | 4,0   5,5                     | 0   0   |
| 24      | Ejemplo 18                | 60,0   75,6                       | 7,2   9,1                       | 6,0   7,6                            | 3,7   4,7                     | 0   0                         | 2,5   3,1   |
| 25      | Ejemplo 18                | 60,0   77,0                       | 7,2   9,2                       | 6,0   7,7                            | 4,7   6,0                     | 0   0                         | 0   0   |
| 26      | Ejemplo 18                | 60,0   78,9                       | 7,2   9,5                       | 4,8   6,3                            | 0   0                         | 4,0   5,3                     | 0   0   |
| 27      | Ejemplo 20                | 50,0   78,4                       | 6,0   9,4                       | 4,0   6,3                            | 3,8   6,0                     | 0   0                         | 0   0   |

Tabla 2.

| <b>Ejemplo</b> | Densidad<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | T/E<br>en seco<br>(psi/%) | T/E<br>sumergido<br>en JRF<br>(psi/%) | T/E después<br>de la<br>exposición<br>a 300°F/8 h<br>(psi/%) | Hinchamiento<br>del volumen y<br>pérdida de peso<br>después de la<br>exposición a JRF % | Dureza<br>en seco<br>Rex A | Dureza<br>después de la<br>exposición<br>a JRF<br>Rex A | Dureza<br>después de la<br>exposición a<br>300 °F/8 h,<br>Rex A | Vida útil<br>(min) |
|----------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|--|---|----------------------------|---|---|--------------------|
| <b>21</b>      | 0,74                             | 365/576                   | 375/340                               | 305/133  | 12,0/0,76   | 50                         | 54  | 45  | 60                 |
| <b>22</b>      | 0,78                             | 390/715                   | 510/597                               | 213/124  | 12,8/0,79   | 52                         | 48  | 45  | 30                 |
| <b>23</b>      | 0,83                             | 988/481                   | 453/231                               | 357/165  | 14,5/0,06   | 70                         | 65  | 62  | 15                 |
| <b>24</b>      | 0,69                             | 353/527                   | 314/310                               | 264/125  | 11,8/1,23   | 50                         | 46  | 40  | 60                 |
| <b>25</b>      | 0,70                             | 364/596                   | 421/526                               | 192/125  | 11,6/0,87   | 55                         | 50  | 42  | 60                 |
| <b>26</b>      | 0,75                             | 842/498                   | 442/242                               | 325/134  | 13,2/1,06   | 69                         | 65  | 58  | 15                 |
| <b>27</b>      | 0,74                             | 533/282                   | 362/178                               | 127/30   | 11,1/0,37   | 67                         | 60  | 54  | 15                 |