

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 724**

51 Int. Cl.:  
**C07C 317/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2014 PCT/US2014/042964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14205091**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2014 E 14737466 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 3010884**

54 Título: **Químicas de endurecimiento mediante adición de Michael para composiciones de polímeros que contienen azufre empleando bis(sulfonil)alcanoles**

30 Prioridad:  
**21.06.2013 US 201313923941**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.01.2018**

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

72 Inventor/es:  
**CAI, JUEXIAO;  
ANDERSON, LAWRENCE G.;  
ITO, MARFI y  
LIN, RENHE**

74 Agente/Representante:  
**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 649 724 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

Químicas de endurecimiento mediante adición de Michael para composiciones de polímeros que contienen azufre empleando bis(sulfonil)alcanoles

5

### Campo

La presente divulgación se refiere al uso de químicas de endurecimiento mediante adición de Michael en composiciones que comprenden polímeros que contienen azufre, tales como politioéteres y polisulfuros, útiles en aplicaciones de selladores aeroespaciales. La divulgación se refiere también a aductos que contienen azufre que tienen grupos aceptores de Michael terminales y, en particular, grupos 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol terminales y composiciones de los mismos.

10

### Antecedentes

15

Los selladores útiles en aplicaciones aeroespaciales y otras aplicaciones deben satisfacer unos requerimientos mecánicos, químicos y medioambientales exigentes. Los selladores se pueden aplicar a varias superficies que incluyen superficies metálicas, revestimientos de imprimación, revestimientos intermedios, revestimientos de acabado y revestimientos envejecidos. En selladores tales como los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 6 123 179 se usa un catalizador de amina para proporcionar un producto endurecido. Tales sistemas normalmente se endurecen en unas dos horas y, si bien los selladores endurecidos exhiben una resistencia a los combustibles y una resistencia térmica aceptables para muchas aplicaciones, es deseable una velocidad de endurecimiento más elevada con un rendimiento mejorado. En el documento US 2006/0270796 A1 se divulgan polímeros politioéter y composiciones endurecibles que los contienen.

20

25

### Sumario

Las químicas de endurecimiento mediante adición de Michael se usan con frecuencia en sistemas poliméricos basados en acrílico tal como se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 3 138 573 y se han adaptado para su uso en composiciones de polisulfuros. La aplicación de químicas de endurecimiento mediante adición de Michael a polímeros que contienen azufre no solo da como resultado selladores endurecidos con velocidades de endurecimiento más elevadas y un rendimiento mejorado, incluyendo la resistencia a los combustibles y la resistencia térmica, sino que también proporciona un sellador con propiedades físicas mejoradas, tales como alargamiento, adhesión y resistencia a los combustibles. El uso de químicas de endurecimiento mediante adición de Michael en composiciones de polímeros que contienen azufre se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 8 871 896 B2 presentada el 21 de junio de 2012. Politioéteres que contienen sulfona que tienen uno o más grupos sulfona incorporados en la cadena principal del politioéter se divulgan en la solicitud de patente en Estados Unidos n.º 13/883 827 presentada el 15 de marzo de 2013.

30

35

En un primer aspecto, se proporcionan aductos aceptores de Michael que contienen azufre que comprenden al menos dos grupos 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol terminales.

40

En un segundo aspecto, se proporcionan composiciones que comprenden un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael; y un bis(vinilsulfonil)alcanol.

45

### Descripción detallada

#### Definiciones

Para los fines de la siguiente descripción, se ha de entender que las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación pueden asumir diversas secuencias de etapas y variaciones alternativas, salvo cuando se especifique expresamente lo contrario. Asimismo, aparte de en los ejemplos, o donde se indique de otro modo, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones se entiende que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". De acuerdo en esto, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se quieran obtener. Cuanto menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe ser interpretado al menos a la luz del número de dígitos significativos notificados y mediante la aplicación de técnicas ordinarias de redondeo.

55

60

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se dan lo más precisamente posible. No obstante, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la variación típica encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

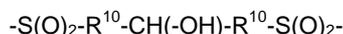
65

Igualmente, se ha de entender que cualquier intervalo numérico enumerado en el presente documento pretende

- incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre el valor mínimo de 1 enumerado y el valor máximo de 10 enumerado, incluyendo a los mismos, esto es, que tiene un valor mínimo igual o superior a aproximadamente 1 y un valor máximo igual o inferior a aproximadamente 10. Asimismo, en la presente solicitud el uso de "o" significa "y/o", a menos que se indique específicamente lo contrario, incluso si "y/o" pueda haber sido usado explícitamente en determinados casos.
- Se usa un guion ("-") que no está entre dos letras o símbolos para indicar un punto de enlace para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo,  $-\text{CONH}_2$  está unido a otro radical químico mediante el átomo de carbono.
- "Alcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo hidrocarburo acíclico saturado, de cadena lineal o ramificada, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono ( $\text{C}_{1-18}$ ), de 1 a 14 átomos de carbono ( $\text{C}_{1-14}$ ), de 1 a 6 átomos de carbono ( $\text{C}_{1-6}$ ), de 1 a 4 átomos de carbono ( $\text{C}_{1-4}$ ), o de 1 a 3 átomos de carbono ( $\text{C}_{1-3}$ ). Se apreciará que un alcanodiilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el alcanodiilo es alcanodiilo  $\text{C}_{2-14}$ , alcanodiilo  $\text{C}_{2-10}$ , alcanodiilo  $\text{C}_{2-8}$ , alcanodiilo  $\text{C}_{2-6}$ , alcanodiilo  $\text{C}_{2-4}$  y, en determinadas realizaciones, alcanodiilo  $\text{C}_{2-3}$ . Ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metano-diilo ( $-\text{CH}_2-$ ), etano-1,2-diilo ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), propano-1,3-diilo e iso-propano-1,2-diilo (por ejemplo,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ), butano-1,4-diilo ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), pentano-1,5-diilo ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), hexano-1,6-diilo ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), heptano-1,7-diilo, octano-1,8-diilo, nonano-1,9-diilo, decano-1,10-diilo, dodecano-1,12-diilo, y similares.
- "Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, en los que cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo, y alcanodiilo se definen en el presente documento. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo son  $\text{C}_{3-6}$ ,  $\text{C}_{5-6}$ , y, en determinadas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiilo son  $\text{C}_{1-6}$ ,  $\text{C}_{1-4}$ ,  $\text{C}_{1-3}$ , y, en determinadas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo, o etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcanocicloalcano  $\text{C}_{4-18}$ , alcanocicloalcano  $\text{C}_{4-16}$ , alcanocicloalcano  $\text{C}_{4-12}$ , alcanocicloalcano  $\text{C}_{4-8}$ , alcanocicloalcano  $\text{C}_{6-12}$ , alcanocicloalcano  $\text{C}_{6-10}$  y, en determinadas realizaciones, alcanocicloalcano  $\text{C}_{6-9}$ . Ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.
- "Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. En determinadas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiilo es alcanocicloalcanodiilo  $\text{C}_{4-18}$ , alcanocicloalcanodiilo  $\text{C}_{4-16}$ , alcanocicloalcanodiilo  $\text{C}_{4-12}$ , alcanocicloalcanodiilo  $\text{C}_{4-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $\text{C}_{6-12}$ , alcanocicloalcanodiilo  $\text{C}_{6-10}$ , y, en determinadas realizaciones, alcanocicloalcanodiilo  $\text{C}_{6-9}$ . Ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.
- "Alcanoareno" se refiere a un grupo hidrocarburo que tiene uno o más grupos arilo y/o arenodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, en los que arilo, arenodiilo, alquilo, y alcanodiilo se definen en el presente documento. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos arilo y/o arenodiilo son  $\text{C}_{6-12}$ ,  $\text{C}_{6-10}$ , y, en determinadas realizaciones, fenilo o bencenodiilo. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiilo son  $\text{C}_{1-6}$ ,  $\text{C}_{1-4}$ ,  $\text{C}_{1-3}$ , y, en determinadas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo, o etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones, el grupo alcanoareno es alcanoareno  $\text{C}_{4-18}$ , alcanoareno  $\text{C}_{4-16}$ , alcanoareno  $\text{C}_{4-12}$ , alcanoareno  $\text{C}_{4-8}$ , alcanoareno  $\text{C}_{6-12}$ , alcanoareno  $\text{C}_{6-10}$ , y, en determinadas realizaciones, alcanoareno  $\text{C}_{6-9}$ . Ejemplos de grupos alcanoareno incluyen difenilmetano.
- "Alcanoarenodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanoareno. En determinadas realizaciones, el grupo alcanoarenodiilo es alcanoarenodiilo  $\text{C}_{4-18}$ , alcanoarenodiilo  $\text{C}_{4-16}$ , alcanoarenodiilo  $\text{C}_{4-12}$ , alcanoarenodiilo  $\text{C}_{4-8}$ , alcanoarenodiilo  $\text{C}_{6-12}$ , alcanoarenodiilo  $\text{C}_{6-10}$ , y, en determinadas realizaciones, alcanoarenodiilo  $\text{C}_{6-9}$ . Ejemplos de grupos alcanoarenodiilo incluyen difenilmetano-4,4'-diilo.
- Un grupo "alquenilo" se refiere a un grupo que tiene la estructura  $-\text{RC}=\text{C}(\text{R})_2$  en la que el grupo alquenilo es un grupo terminal y está unido a una molécula más grande. En tales realizaciones, cada R se puede seleccionar, por ejemplo, entre hidrógeno y alquilo  $\text{C}_{1-3}$ . En determinadas realizaciones, cada R es hidrógeno y el grupo alquenilo tienen la estructura  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ .
- "Alcoxi" se refiere a un grupo  $-\text{OR}$  en el que R es alquilo tal como se define en el presente documento. Ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, y n-butoxi. En determinadas realizaciones, el grupo alcoxi es alcoxi  $\text{C}_{1-8}$ , alcoxi  $\text{C}_{1-6}$ , alcoxi  $\text{C}_{1-4}$ , y, en determinadas realizaciones, alcoxi  $\text{C}_{1-3}$ .
- "Alquilo" se refiere a un monorradical de un grupo hidrocarburo acíclico saturado, de cadena lineal o ramificada, que tiene, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono, o de 1 a 3 átomos de carbono. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo  $\text{C}_{1-6}$ , alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , y, en determinadas realizaciones, alquilo  $\text{C}_{1-3}$ . Ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo, y similares. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo  $\text{C}_{1-6}$ , alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , y, en determinadas realizaciones, alquilo  $\text{C}_{1-3}$ . Se apreciará que un alquilo ramificado tiene al menos tres átomos de carbono.

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

5 Un "grupo bis(sulfonil)alcanol" se refiere a un grupo que tiene la fórmula general:



10 en la que cada R<sup>10</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-3</sub> y alcanodiilo C<sub>1-3</sub> sustituido, en el que el uno o más grupos sustituyentes es -OH. En determinadas realizaciones, un grupo bis(sulfonil)alcanol tiene la estructura -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>10</sup>-CH(-OH)-R<sup>10</sup>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y, en determinadas realizaciones, la estructura R<sup>9</sup>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>10</sup>-CH(-OH)-R<sup>10</sup>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>9</sup>-, en la que cada R<sup>8</sup> comprende un grupo alqueno terminal; y cada R<sup>10</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-3</sub> y alcanodiilo C<sub>1-3</sub> sustituido, en el que el uno o más grupos sustituyentes es -OH.

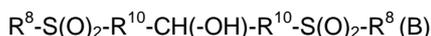
15 En determinadas realizaciones, un "grupo bis(sulfonil)alcanol" puede ser un grupo bis(sulfonil)alcanol monovalente o un grupo bis(sulfonil)alcanol divalente. En determinadas realizaciones, un grupo bis(sulfonil)alcanol monovalente puede ser un grupo bis(sulfonil)alcanol terminal tal como un "grupo 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol". Un grupo bis(sulfonil)alcanol terminal puede proceder de la reacción de un bis(sulfonil)alcanol y puede tener un radical terminal con la estructura general -R<sup>9</sup>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>10</sup>-CH(-OH)-R<sup>10</sup>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>8</sup>, en la que R<sup>9</sup> es un radical procedente de la reacción de un bis(sulfonil)alcanol con un compuesto que tiene un grupo reactivo con el bis(sulfonil)alcanol; cada R<sup>10</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-3</sub> y alcanodiilo C<sub>1-3</sub> sustituido, en el que el uno o más grupos sustituyentes es -OH. En determinadas realizaciones, R<sup>8</sup> es -CH=CH<sub>2</sub>. En determinadas realizaciones, un grupo bis(sulfonil)alcanol terminal es un grupo 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol tal como 1-(etilensulfonil)-3-(vinilsulfonil)propan-2-ol, es decir, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(-OH)-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>. En determinadas realizaciones, un grupo bis(sulfonil)alcanol terminal tiene la estructura -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>15</sup>-CH(-OH)-R<sup>15</sup>-S(O)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>.

20 En determinadas realizaciones, un grupo bis(sulfonil)alcanol puede ser divalente tal como cuando el grupo se incorpora en la cadena principal de un prepolímero tal como los politioéteres divulgados en la solicitud de patente en Estados Unidos n.º 13/923 903 presentada simultáneamente con la presente solicitud. En determinadas realizaciones, un grupo bis(sulfonil)alcanol divalente puede tener la estructura general -R<sup>9</sup>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>15</sup>-CH(-OH)-R<sup>15</sup>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>9</sup>; en determinadas realizaciones, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>15</sup>-CH(-OH)-R<sup>15</sup>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, en determinadas realizaciones -R<sup>9</sup>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(-OH)-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>9</sup>-, y, en determinadas realizaciones, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(-OH)-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, en las que R<sup>9</sup> y R<sup>15</sup> son tal como se definen en el presente documento. En determinadas realizaciones de un bis(sulfonil)alcanol, cada R<sup>9</sup> es un grupo alqueno, cada R<sup>9</sup> es un grupo etano-diilo y/o cada R<sup>15</sup> es un metano-diilo.

30 Un "bis(sulfonil)alcanol" se refiere a un compuesto de Fórmula general -R<sup>8</sup>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>15</sup>-CH(-OH)-R<sup>15</sup>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>8</sup>; en el que cada R<sup>8</sup> es un radical que tiene un grupo terminal reactivo; y cada R<sup>10</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-3</sub> y alcanodiilo C<sub>1-3</sub> sustituido, en el que el uno o más grupos sustituyentes es -OH. En determinadas realizaciones, cada R<sup>8</sup> comprende un grupo terminal reactivo con un grupo tiol tal como, por ejemplo, un grupo alqueno, un grupo epoxi, o un grupo aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, un bis(sulfonil)alcanol puede ser un bis(vinilsulfonil)alcanol que comprende grupos alqueno terminales. En determinadas realizaciones, un bis(sulfonil)alcanol puede ser un bis(vinilsulfonil)alcanol en el que R<sup>8</sup> comprende un grupo terminal alqueno, tal como un compuesto que tiene la fórmula CH<sub>2</sub>=CH-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>15</sup>-CH(-OH)-R<sup>15</sup>-S(O)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>. En determinadas realizaciones, un bis(sulfonil)alcanol es 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol. En determinadas realizaciones, se puede preparar un bis(sulfonil)alcanol haciendo reaccionar un bis(vinilsulfonil)alcanol con un compuesto que tiene un grupo funcional reactivo terminal y un grupo terminal reactivo con los grupos alqueno terminales del bis(vinilsulfonil)alcanol tal como un grupo tiol o un grupo epoxi. En tales realizaciones, el bis(sulfonil)alcanol puede tener la estructura -R<sup>8</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>15</sup>-CH(-OH)-R<sup>15</sup>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-R<sup>8</sup>; en la que cada R<sup>8</sup> es un radical procedente de la reacción del compuesto con los grupos alqueno terminales del bis(vinilsulfonil)alcanol.

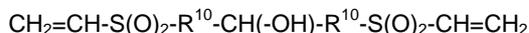
35 Un polímero, prepolímero o aducto "que contiene un bis(sulfonil)alcanol" se refiere a un polímero, prepolímero o aducto en el que se incorporan uno o más grupos bis(sulfonil)alcanol divalentes en la cadena principal del polímero, prepolímero o aducto.

40 Se puede incorporar un grupo bis(sulfonil)alcanol divalente en un prepolímero haciendo reaccionar, por ejemplo, en una proporción adecuada, un monómero o prepolímero politiol de Fórmula A con un bis(sulfonil)alcanol de Fórmula B:

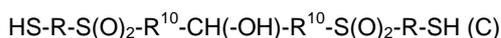


65 en las que R es un radical orgánico, w es un número entero de al menos 2 y cada R<sup>8</sup> comprende un grupo terminal

que es reactivo con un grupo tiol tal como, por ejemplo, un grupo alquileo, un grupo epoxi, o un grupo que comprende un carbono saturado que lleva un grupo saliente que es muy adecuado para sustitución nucleófila tal como, por ejemplo, -Cl, -Br, -I, -OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (mesilato), -OSO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> (tosilato), etc. En determinadas realizaciones, un bis(sulfonil)alcohol de Fórmula B puede ser un bis(vinilsulfonil)alcohol que tiene la fórmula:



en la que cada R<sup>10</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-3</sub> y alcanodiilo C<sub>1-3</sub> sustituido, en el que el uno o más grupos sustituyentes es -OH. En determinadas realizaciones, un bis(sulfonil)alcohol puede ser 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol. De modo alternativo, se puede incorporar un grupo bis(sulfonil)alcohol en la cadena principal de un prepolímero mediante reacción, en una proporción adecuada, de un bis(sulfonil)alcohol con protección terminal tiol de Fórmula C con un reactante de Fórmula D:



en las que cada R es un radical divalente, cada R<sup>10</sup> es tal como se define en el presente documento, y cada R'' comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol tal como, por ejemplo, un grupo alquileo, un grupo epoxi, o un grupo que consiste en un carbono saturado que lleva un grupo saliente que es muy conocido para sustitución nucleófila tal como, por ejemplo, -Cl, -Br, -I, -OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (mesilato), -OSO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> (tosilato), etc.

Seleccionando la proporción adecuada de los reactantes de Fórmula A y Fórmula B, o de Fórmula C y Fórmula D, se pueden incorporar uno más grupos bis(sulfonil)alcohol en un prepolímero, bien como segmento de la cadena, bien como parte de un extremo que lleva un grupo reactivo, o bien ambos. Por ejemplo, se puede usar un bis(vinilsulfonil)alcohol para introducir uno o más grupos 1,n-bis(etilensulfonil)alcohol en la cadena principal de una cadena de un prepolímero, uno o más grupos 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcohol terminales, o ambos.

En determinadas realizaciones, se puede hacer reaccionar bis(vinilsulfonil)-2-propanol con monómeros/polímeros con protección terminal tiol a fin de incorporar grupos 1,3-bis(etilensulfonil)-2-propanol en la cadena polimérica.

En determinadas realizaciones, se puede hacer reaccionar bis(vinilsulfonil)-2-propanol con monómeros/polímeros con protección terminal tiol a fin de proporcionar grupos 1-(etilensulfonil)-3-(vinilsulfonil)-2-propanol terminales, en los que el grupo alquileo terminal es un aceptor de Michael bien reconocido.

Un radical procedente de la reacción de un bis(sulfonil)alcohol con un grupo tiol se refiere al producto de reacción de un grupo tiol y un radical que contiene un grupo terminal reactivo con el grupo tiol. Ejemplos de grupos terminales reactivos con grupos tiol incluyen grupos epoxi, grupos alquileo, y grupos aceptores de Michael. En determinadas realizaciones, un radical procedente de la reacción de un bis(sulfonil)alcohol con un grupo tiol tiene la estructura: -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-R-, -CH(-OH)-CH<sub>2</sub>-R-, -CH<sub>2</sub>-CH(-OH)-R-, o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-R-, en las que R se refiere a un enlace covalente o a un radical orgánico unido a un grupo sulfonilo.

Un radical procedente de la reacción de un bis(sulfonil)alcohol con un grupo tiol se refiere también a un radical R<sup>9</sup>, que procede de la reacción del grupo R<sup>8</sup> con un grupo tiol, comprendiendo R<sup>8</sup> un grupo terminal reactivo con un grupo tiol.

En determinadas realizaciones, R<sup>8</sup> procede de la reacción de un bis(sulfonil)alcohol con un compuesto que tiene un grupo terminal reactivo con un grupo tiol y un grupo reactivo con un bis(sulfonil)alcohol. En determinadas realizaciones, R<sup>8</sup> procede de la reacción de un bis(vinilsulfonil)alcohol con un compuesto que tiene un grupo terminal reactivo con un grupo tiol y un grupo reactivo con un grupo etileno. En tal realización R<sup>9</sup> puede tener la estructura: -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-R'-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(-OH)-CH<sub>2</sub>-R'-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(-OH)-R'-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-R'-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, en las que R' es un radical orgánico procedente de la reacción del compuesto usado para proteger terminalmente el bis(etilensulfonil)alcohol con un grupo funcional tal como un grupo etileno, un grupo epoxi o un grupo aceptor de Michael.

En determinadas realizaciones, R<sup>9</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, alcanodiilo C<sub>2-10</sub> sustituido, heteroalcanodiilo C<sub>2-10</sub>, heteroalcanodiilo C<sub>2-10</sub> sustituido, alcanocicloalcanodiilo C<sub>4-14</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>4-14</sub> sustituido, heteroalcanocicloalcanodiilo C<sub>4-14</sub>, heteroalcanocicloalcanodiilo C<sub>4-14</sub> sustituido, alcanoarenoediilo C<sub>4-14</sub>, alcanoarenoediilo C<sub>4-14</sub> sustituido, heteroalcanoarenoediilo C<sub>4-14</sub>, y heteroalcanoarenoediilo C<sub>4-14</sub> sustituido. En determinadas realizaciones, R<sup>9</sup> es etano-diilo.

En determinadas realizaciones, R<sup>8</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>2-10</sub>, alquilo C<sub>2-10</sub> sustituido, heteroalquilo C<sub>2-10</sub>, heteroalquilo C<sub>2-10</sub> sustituido, alcanocicloalquilo C<sub>4-14</sub>, alcanocicloalquilo C<sub>4-14</sub> sustituido, heteroalcanocicloalquilo C<sub>4-14</sub>, heteroalcanocicloalquilo C<sub>4-14</sub> sustituido, alcanoarilo C<sub>4-14</sub>, alcanoarilo C<sub>4-14</sub> sustituido, heteroalcanoarilo C<sub>4-14</sub>, y heteroalcanoarilo C<sub>4-14</sub> sustituido. En determinadas realizaciones, R<sup>8</sup> es etileno, es decir, -CH=CH<sub>2</sub>.

"Cicloalcanodiilo" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado, monocíclico o policíclico, dirradical. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalcanodiilo es un cicloalcanodiilo C<sub>3-12</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>3-8</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>3-6</sub> y, en determinadas realizaciones, cicloalcanodiilo C<sub>5-6</sub>. Ejemplos de grupos cicloalcanodiilo incluyen ciclohexano-1,4-diilo, ciclohexano-1,3-diilo, y ciclohexano-1,2-diilo.

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

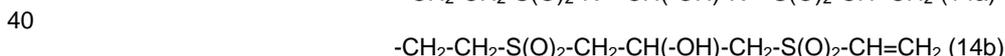
10 "Heteroalcanodiilo" se refiere a un grupo alcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono están reemplazados por un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones del heteroalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

15 "Heterocicloalcanodiilo" se refiere a un grupo cicloalcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono están reemplazados por un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones del heterocicloalcanodiilo, 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 reemplazados por un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones del heteroarenodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

20 "Heterocicloalcanodiilo" se refiere a un grupo cicloalcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono están reemplazados por un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones del heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

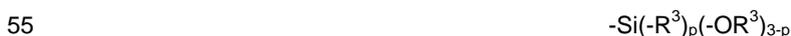
25 Un "aceptor de Michael" se refiere a compuestos alqueno/alquino sustituidos en los que al menos un grupo alqueno/alquino está unido directamente a uno o más grupos aceptores de electrones tales como carbonilo (-CO), nitro (-NO<sub>2</sub>), nitrilo (-CN), alcóxicarbonilo (-COOR), fosfonato (-PO(OR)<sub>2</sub>), trifluorometilo (-CF<sub>3</sub>), sulfonilo (-SO<sub>2</sub>-), trifluorometanosulfonilo (-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), p-toluenosulfonilo (-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), etc. Tipos de compuestos que funcionan como aceptores de Michael son vinil cetonas, quinonas, nitroalquenos, acrilonitrilos, acrilatos, metacrilatos, cianoacrilatos, acrilamidas, maleimidias, di-alquil vinil fosfonato, y vinil sulfonas. Otros ejemplos de aceptores de Michael se divulgan en Mather et al., *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 487-531. Los compuestos aceptores de Michael que tienen más de un grupo aceptor de Michael son igualmente bien conocidos. Ejemplos incluyen diacrilatos tales como diacrilato de etilenglicol y diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilatos tales como metacrilato de etilenglicol y metacrilato de dietilenglicol, bismaleimidias tales como N,N'-(1,3-fenilen)dimaleimida y 1,1'-(metilen-di-4,1-fenilen)bismaleimida, vinil sulfonas tales como divinil sulfona y 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol, etc. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael tiene la estructura de Fórmula (14a) o de Fórmula (14b):



40 en las que cada R<sup>15</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-3</sub> y alcanodiilo C<sub>1-3</sub> sustituido, en el que el uno o más grupos sustituyentes es -OH.

45 Un "compuesto aceptor de Michael" se refiere a un compuesto que comprende al menos un grupo aceptor de Michael terminal. En determinadas realizaciones, un compuesto aceptor de Michael es divinil sulfona, y un grupo aceptor de Michael es vinilsulfonilo, es decir, -S(O)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>. En determinadas realizaciones, un compuesto aceptor de Michael es un bis(vinilsulfonil)alcohol, y un grupo aceptor de Michael es 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcohol, es decir, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>10</sup>-CH(-OH)-R<sup>10</sup>-S(O)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> y, en determinadas realizaciones, 1-(etilensulfonil)-3-(vinilsulfonil)propan-2-ol (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(-OH)-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>).

Un grupo "polialcoxisililo" se refiere a un grupo que tiene la fórmula:



60 en la que p se selecciona entre 0, 1, y 2; y cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>. En determinadas realizaciones de un grupo polialcoxisililo, p es 0, p es 1 y, en determinadas realizaciones, p es 2. En determinadas realizaciones de un grupo polialcoxisililo cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre etilo y metilo. En determinadas realizaciones de un grupo polialcoxisililo, cada R<sup>3</sup> es etilo y, en determinadas realizaciones, cada R<sup>3</sup> es metilo. En determinadas realizaciones de un grupo polialcoxisililo el grupo se selecciona entre Si(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -Si(-OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -Si(-CH<sub>3</sub>)(-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -Si(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(-OCH<sub>3</sub>), -Si(-CH<sub>3</sub>)-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -Si(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -Si(-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(-OCH<sub>3</sub>), y -Si(-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(-OCH<sub>3</sub>).

65 Tal como se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros. A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número para

materiales poliméricos, indicados como "Mn" tal como se determinan, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno de una forma reconocida en la técnica.

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

A continuación se hace referencia a determinadas realizaciones de aductos que contienen azufre que tienen grupos bis(sulfonil)alcohol terminales, polímeros, composiciones, y métodos. No se pretende que las realizaciones divulgadas sean limitantes de las reivindicaciones. Por el contrario, se pretende que las reivindicaciones cubran todas las alternativas, modificaciones, y equivalentes.

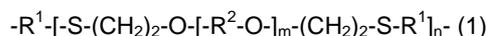
#### Aductos aceptores de Michael que contienen azufre

Aductos aceptores de Michael que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación comprenden al menos dos grupos 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcohol terminales. Polímeros que contienen azufre útiles en el presente documento incluyen, por ejemplo, poliéteres, polisulfuros, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de poliéteres adecuados se divulgan en la patente de Estados Unidos n.º 6 123 179. Ejemplos de polisulfuros adecuados se divulgan en la patente de Estados Unidos n.º 4 623 711. En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre puede ser difuncional y, en determinadas realizaciones, puede tener una funcionalidad superior a 2, tal como de 3, 4, 5 o 6. Un aducto que contiene azufre puede comprender una mezcla de aductos aceptores de Michael que contienen azufre que tienen diferentes funcionalidades caracterizados por una funcionalidad promedio de 2,05 a 6, de 2,1 a 4, de 2,1 a 3, de 2,2 a 2,8, y, en determinadas realizaciones, de 2,4 a 2,6. Los aductos que contienen azufre tienen al menos dos grupos aceptores de Michael terminales, y, en determinadas realizaciones, tienen dos grupos 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcohol terminales, 3, 4, 5 o 6 grupos 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcohol terminales. Un aducto aceptor de Michael que contiene azufre puede comprender una combinación de aductos que tienen diferentes números de grupos 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcohol terminales, caracterizados, por ejemplo, por tener una funcionalidad 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcohol promedio de 2,05 a 6, de 2,1 a 4, de 2,1 a 3, de 2,2 a 2,8, y, en determinadas realizaciones, de 2,4 a 2,6.

En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende un aducto aceptor de Michael politioéter caracterizado por un politioéter que tiene al menos dos grupos 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcohol terminales.

En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende un aducto aceptor de Michael politioéter que comprende:

(a) una cadena principal que comprende la estructura de Fórmula (1):



en la que (i) cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, un grupo alcanodiilo C<sub>3-6</sub> ramificado, un grupo cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, un grupo alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, un grupo heterocíclico, un grupo [(-CHR<sup>3</sup>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>, en el que cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; (ii) cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, un grupo alcanodiilo C<sub>3-6</sub> ramificado, un grupo cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, un grupo alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub>, un grupo heterocíclico, y un grupo [(-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>; (iii) cada X se selecciona independientemente entre O, S y un grupo -NR<sup>6</sup>, en el que cada R<sup>6</sup> se selecciona entre H y un grupo metilo; (iv) m varía de 0 a 50; (v) n es un número entero que varía de 1 a 60; (vi) p es un número entero que varía de 2 a 6; (vii) q es un número entero que varía de 1 a 5; y (viii) r es un número entero que varía de 2 a 10; y  
(b) al menos dos grupos aceptores de Michael terminales.

En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), R<sup>1</sup> es -[(-CHR<sup>3</sup>)<sub>s</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>, en el que cada X se selecciona independientemente entre -O- y -S-. En determinadas realizaciones en las que R<sup>1</sup> es -[(-CHR<sup>3</sup>)<sub>s</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>, cada X es -O- y, en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), R<sup>1</sup> es -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>, en el que cada X se selecciona independientemente entre -O- y -S-. En determinadas realizaciones en las que R<sup>1</sup> es -[(-CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>, cada X es -O- y, en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

En determinadas realizaciones,  $R^1$  en la Fórmula (1) es  $-[-(CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$ , en el que p es 2, X es O, q es 2, r es 2,  $R^2$  es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

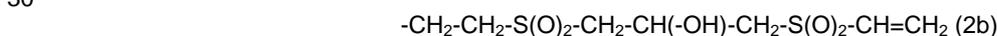
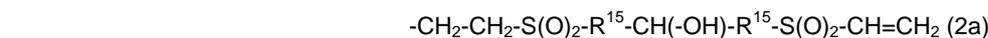
5 Los grupos aceptores de Michael son bien conocidos en la técnica. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael comprende un alqueno activado, tal como un grupo alquenilo próximo a un grupo aceptor de electrones tal como un grupo enona, nitro, halo, nitrilo, carbonilo o nitro. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael se selecciona entre una vinil cetona, una vinil sulfona y una quinona. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael comprende un grupo bis(sulfonil)alcanol tal como un grupo 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol y, en determinadas realizaciones, un grupo 1-(etilensulfonil)-3-(vinilsulfonil)propan-2-ol. En determinadas realizaciones, cada uno de los grupos aceptores de Michael puede ser el mismo y, en determinadas realizaciones, al menos alguno de los grupos aceptores de Michael es diferente.

En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael procede de una vinil sulfona y tiene la estructura de Fórmula (11):



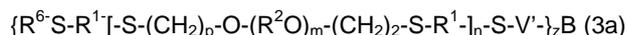
en la que cada  $R^{13}$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo  $C_{1-3}$ . En determinadas realizaciones de Fórmula (11) cada  $R^{13}$  es hidrógeno. En determinadas realizaciones, se pueden preparar politioéteres que contienen bis(sulfonil)alcanol terminado en un aceptor de Michael, por ejemplo, mediante reacción de un politioéter que contiene bis(sulfonil)alcanol terminado en un tiol con un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael terminal y un grupo reactivo con grupos tiol tal como una divinil sulfona, en presencia de un catalizador de amina. Químicas y compuestos aceptores de Michael/politioéter se divulgan en la solicitud de patente en Estados Unidos n.º 13/529 237, presentada el 21 de junio de 2012.

En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael procede de un bis(sulfonil)alcanol y tiene la estructura de Fórmula (2a) o de Fórmula (2b):



en las que cada  $R^{15}$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{1-3}$  y alcanodiilo  $C_{1-3}$  sustituido, en el que el uno o más de los sustituyentes es -OH.

En determinadas realizaciones en las que el aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende un aducto aceptor de Michael politioéter, el aducto aceptor de Michael politioéter se selecciona entre un aducto politioéter de Fórmula (3), un aducto politioéter de Fórmula (3a), y una combinación de los mismos.



en las que:

45 cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{2-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-10}$ , heterocicloalcanodiilo  $C_{5-8}$ , y  $-[(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$ , en el que:

50 s es un número entero de 2 a 6;  
q es un número entero de 1 a 5;  
r es un número entero de 2 a 10;  
cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y  
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

55 cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{1-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-14}$ , y  $-[(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$ , en el que s, q, r,  $R^3$  y X son tal como se han definido para  $R^1$ ;

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

60 p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización  $B(-V)_z$  terminado en vinilo con valencia z en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y

65 cada V es un grupo que comprende un grupo terminal reactivo con grupos tiol; y

cada -V'- procede de la reacción de -V con un tiol; y

cada R<sup>6</sup> es independientemente un radical que comprende un grupo aceptor de Michael terminal.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (3) y de la Fórmula (3a), R<sup>1</sup> es  $[-(-\text{CH}_2)_p-\text{X}]_q-(\text{CH}_2)_r$ , en el que p es 2, X es -O-, q es 2, r es 2, R<sup>2</sup> es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (3) y de la Fórmula (3a), R<sup>1</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub> y  $[-(-\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q-(\text{CHR}^3)_r$ .

En determinadas realizaciones de la Fórmula (3) y de la Fórmula (3a), R<sup>1</sup> es  $[-(-\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q-(\text{CHR}^3)_r$  y, en determinadas realizaciones, X es -O-, y, en determinadas realizaciones, X es -S-.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (3) y de la Fórmula (3a), en las que R<sup>1</sup> es  $[-(-\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q-(\text{CHR}^3)_r$ , p es 2, r es 2, q es 1, y X es -S-; en determinadas realizaciones, en las que p es 2, q es 2, r es 2, y X es -O-; y, en determinadas realizaciones, p es 2, r es 2, q es 1, y X es -O-.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (3) y de la Fórmula (3a), en las que R<sup>1</sup> es  $[-(-\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q-(\text{CHR}^3)_r$ , cada R<sup>3</sup> es hidrógeno, y, en determinadas realizaciones, al menos un R<sup>3</sup> es metilo.

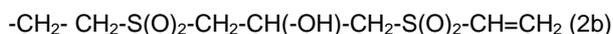
En una determinada realización de los aductos de Fórmula (3) y de Fórmula (3a), cada R<sup>1</sup> es el mismo, y, en determinadas realizaciones, al menos un R<sup>1</sup> es diferente.

En determinadas realizaciones cada -V comprende un grupo alqueno terminal.

En determinadas realizaciones de aductos de Fórmula (3) y de Fórmula (3a), cada R<sup>6</sup> se selecciona independientemente entre una vinil cetona, una vinil sulfona, y una quinona. En determinadas realizaciones, cada uno de los grupos aceptores de Michael puede ser el mismo y, en determinadas realizaciones, al menos alguno de los grupos aceptores de Michael es diferente.

En determinadas realizaciones, cada R<sup>6</sup> es independientemente un grupo bis(sulfonil)alcohol.

En determinadas realizaciones de aductos de Fórmula (3) y de Fórmula (3a), cada R<sup>6</sup> procede independientemente de un bis(sulfonil)alcohol y tiene la estructura de Fórmula (2a) o de Fórmula (2b):



en los que cada R<sup>15</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-3</sub> y alcanodiilo C<sub>1-3</sub> sustituido, en el que el uno o más de los sustituyentes es -OH.

En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende un aducto polisulfuro que comprende al menos dos grupos aceptores de Michael terminales.

Tal como se usa en el presente documento, el término polisulfuro se refiere a un polímero que contiene uno o más enlaces disulfuro, es decir, enlaces -S-S-, en la cadena principal del polímero y/o en posiciones pendientes de la cadena polimérica. En determinadas realizaciones, el polímero polisulfuro tendrá dos o más enlaces sulfuro-sulfuro. Polisulfuros adecuados están disponibles en el mercado, por ejemplo, de Akzo Nobel y Toray Fine Chemicals con los nombres Thiokol-LP y Thioplast®. Los productos Thioplast® están disponibles en un amplia gama de pesos moleculares que varían, por ejemplo, de menos de 1100 a más de 8000, siendo el peso molecular promedio el peso molecular promedio en gramos por mol. En algunos casos, el polisulfuro tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 4000. La densidad de reticulación de estos productos también varía, dependiendo de la cantidad de agente de reticulación usado. El contenido de -SH, es decir, el contenido de tiol o mercaptano, de estos productos también puede variar. El contenido de mercaptano y el peso molecular del polisulfuro pueden influir en la velocidad de endurecimiento del polímero, con una velocidad de endurecimiento que aumenta con el peso molecular.

En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende un aducto aceptor de Michael politioéter que comprende al menos dos grupos aceptores de Michael terminales, un aducto polisulfuro que comprende al menos dos grupos aceptores de Michael terminales, o una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, los aductos aceptores de Michael que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación comprenden los productos de reacción de reactantes que comprenden: (a) un polímero que contiene azufre; y (b) un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael terminal, tal como un grupo bis(sulfonil)alcohol terminal, y un grupo que es reactivo con un grupo terminal del polímero que contiene azufre.

En determinadas realizaciones, el polímero que contiene azufre se selecciona entre un politioéter, un polisulfuro, y una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, el polímero que contiene azufre comprende un

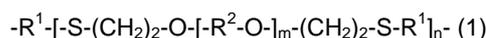
politioéter y, en determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro. Un polímero que contiene azufre puede comprender una mezcla de diferentes politioéteres y/o polisulfuros, y los politioéteres y/o polisulfuros pueden tener la misma o distintas funcionalidades. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre tiene una funcionalidad promedio de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3 y, en determinadas realizaciones, de 2,05 a 2,5. Por ejemplo, un polímero que contiene azufre se puede seleccionar entre un polímero que contiene azufre difuncional, un polímero que contiene azufre trifuncional, y una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre está terminado con un grupo que es reactivo con el grupo reactivo terminal del compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael terminal. En determinadas realizaciones, el compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael terminal tiene dos grupos aceptores de Michael, y los grupos terminales del polímero que contiene azufre son reactivos con los grupos aceptores de Michael. Un polímero que contiene azufre puede comprender grupos tiol terminales, grupos alquenoil terminales, grupos amino terminales, grupos isocianato terminales, o grupos epoxi terminales.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre está terminado en tiol. Ejemplos de politioéteres funcionalizados con tiol se divulgan, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 6 172 179. En determinadas realizaciones, un politioéter funcionalizado con tiol comprende Permapol® P3.1E, disponible en PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter que comprende:

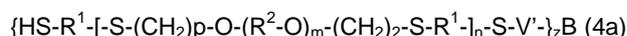
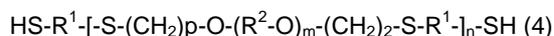
(a) una cadena principal que comprende la estructura de Fórmula (1):



en la que:

- (i) cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo  $C_{2-10}$ , un grupo alcanodiilo  $C_{3-6}$  ramificado, un grupo cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , un grupo alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-10}$ , un grupo heterocíclico, un grupo  $[(-CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$ , en el que cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
- (ii) cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo  $C_{2-10}$ , un grupo alcanodiilo  $C_{3-6}$  ramificado, un grupo cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , un grupo alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-14}$ , un grupo heterocíclico, y un grupo  $[(-CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ ;
- (iii) cada X se selecciona independientemente entre O, S y un grupo  $-NR^6$ , en el que cada  $R^6$  se selecciona entre H y un grupo metilo;
- (iv) m varía de 0 a 50;
- (v) n es un número entero que varía de 1 a 60;
- (vi) p es un número entero que varía de 2 a 6;
- (vii) q es un número entero que varía de 1 a 5; y
- (viii) r es un número entero que varía de 2 a 10.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter terminado en tiol seleccionado entre un politioéter terminado en tiol de Fórmula (4), un politioéter terminado en tiol de Fórmula (4a), y una combinación de los mismos:



en las que:

cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{2-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-14}$ , heterocicloalcanodiilo  $C_{5-8}$ , y  $[(-CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , en el que:

- s es un número entero de 2 a 6;
- q es un número entero de 1 a 5;
- r es un número entero de 2 a 10;
- cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y
- cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{1-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-14}$ , y  $[(-CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , en el que s, q, r,  $R^3$  y X son tal como se han definido para  $R^1$ ;

- m es un número entero de 0 a 50;
- n es un número entero de 1 a 60;
- p es un número entero de 2 a 6;

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

z es un número entero de 3 a 6; y

cada V es un grupo que comprende un grupo terminal reactivo con grupos tiol; y

cada -V'- procede de la reacción de -V con un tiol.

En determinadas realizaciones, en la Fórmula (4) y en la Fórmula (4a), R<sup>1</sup> es -[-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, en el que p es 2, X es -O-, q es 2, r es 2, R<sup>2</sup> es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (4) y de la Fórmula (4a), R<sup>1</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub> y -[-(CHR<sup>3</sup>-)<sub>s</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>-.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (4) y de la Fórmula (4a), R<sup>1</sup> es -[-(CHR<sup>3</sup>-)<sub>s</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>-, y, en determinadas realizaciones, X es -O-, y, en determinadas realizaciones, X es -S-.

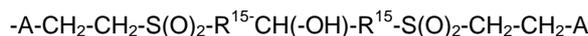
En determinadas realizaciones de la Fórmula (4) y de la Fórmula (4a), en las que R<sup>1</sup> es -[-(CHR<sup>3</sup>-)<sub>s</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>-, p es 2, r es 2, q es 1, y X es -S-; en determinadas realizaciones, en las que p es 2, q es 2, r es 2, y X es -O-; y, en determinadas realizaciones, p es 2, r es 2, q es 1, y X es -O-.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (4) y de la Fórmula (4a), en las que R<sup>1</sup> es -[-(CHR<sup>3</sup>-)<sub>s</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>-, cada R<sup>3</sup> es hidrógeno, y, en determinadas realizaciones, al menos un R<sup>3</sup> es metilo.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (4) y de la Fórmula (4a), cada R<sup>1</sup> es el mismo, y, en determinadas realizaciones, al menos un R<sup>1</sup> es diferente.

Se pueden usar varios métodos para preparar tales politioéteres. Ejemplos de politioéteres funcionalizados con tiol adecuados, y métodos para la producción de los mismos se describen en la patente de Estados Unidos n.º 6 172 179 de col. 2, línea 29, a col. 4, línea 22; de col. 6, línea 39, a col. 10, línea 50; y de col. 11, línea 65, a col. 12, línea 22. Tales politioéteres funcionalizados con tiol pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos tiol terminales, o polifuncionales, es decir, polímeros ramificados que tienen tres o más grupos tiol terminales. Politioéteres funcionalizados con tiol adecuados están disponibles en el mercado, por ejemplo, como Permapol® P3.1E, de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter en el que se incorpora un bis(sulfonil)alcohol en la cadena principal del polímero. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter que tiene la estructura de cadena principal:



en la que:

cada R<sup>15</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-3</sub> y alcanodiilo C<sub>1-3</sub> sustituido, en el que el uno o más grupos sustituyentes es -OH;

cada A es independientemente un radical que tiene la estructura:



en la que:

cada R<sup>1</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, o -[-(CHR<sup>3</sup>-)<sub>s</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>-, en el que:

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

r es un número entero de 2 a 10;

cada R<sup>3</sup> comprende independientemente hidrógeno o metilo; y

cada X comprende independientemente -O-, -S-, y -NR<sup>5</sup>-, en el que R<sup>5</sup> comprende hidrógeno o metilo; y

cada R<sup>2</sup> comprende independientemente alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub>, o -[-(CHR<sup>3</sup>-)<sub>s</sub>-X-]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>-, en el que s, q, r, R<sup>3</sup> y X son tal como se han definido para R<sup>1</sup>;

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6.

Estos politioéteres, que contienen un radical bis(sulfonil)alcohol en la cadena principal, se divulgan en la solicitud de

patente en Estados Unidos n.º 13/923 903, presentada simultáneamente con la presente solicitud, que se incorpora por referencia en su totalidad.

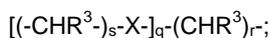
Se pueden producir politioéteres funcionalizados con tiol adecuados haciendo reaccionar un divinil éter o mezclas de divinil éteres con un exceso de ditiol o mezclas de ditiolos. Por ejemplo, ditiolos adecuados para su uso en la preparación de politioéteres funcionalizados con tiol incluyen los que tienen la Fórmula (5), otros ditiolos divulgados en el presente documento, o combinaciones de cualquiera de los ditiolos divulgados en el presente documento.

En determinadas realizaciones, un ditiol tiene la estructura de Fórmula (5):



en la que:

$R^1$  se selecciona entre alcanodiilo  $C_{2-6}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-10}$ , heterocicloalcanodiilo  $C_{5-8}$ ,  
y



en el que:

cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;  
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;  
s es un número entero de 2 a 6;  
q es un número entero de 1 a 5; y  
r es un número entero de 2 a 10.

En determinadas realizaciones de un ditiol de Fórmula (5),  $R^1$  es  $\text{[(-CHR}^3\text{-)}_s\text{-X-]}_q\text{(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ .

En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (5), X se selecciona entre -O-, -S-, y por tanto,  $\text{[(-CHR}^3\text{-)}_s\text{-X-]}_q\text{(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$  en la Fórmula (5) es  $\text{[(-CHR}^3\text{-)}_p\text{-O-]}_q\text{(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$  o  $\text{[(-CHR}^3\text{-)}_2\text{-S-]}_q\text{(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ . En determinadas realizaciones, p y r son iguales, tal como cuando p y r son dos ambos.

En determinadas realizaciones de un ditiol de Fórmula (5),  $R^1$  se selecciona entre alcanodiilo  $C_{2-6}$  y  $\text{[(-CHR}^3\text{-)}_s\text{-X-]}_q\text{(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ .

En determinadas realizaciones,  $R^1$  es  $\text{[(-CHR}^3\text{-)}_s\text{-X-]}_q\text{(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ , y, en determinadas realizaciones, X es -O-, y, en determinadas realizaciones, X es -S-.

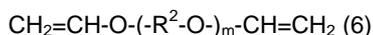
En determinadas realizaciones, en las que  $R^1$  es  $\text{[(-CHR}^3\text{-)}_s\text{-X-]}_q\text{(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ , p es 2, r es 2, q es 1, y X es -S-; en determinadas realizaciones, en las que p es 2, q es 2, r es 2, y X es -O-; y, en determinadas realizaciones, p es 2, r es 2, q es 1, y X es -O-.

En determinadas realizaciones, en las que  $R^1$  es  $\text{[(-CHR}^3\text{-)}_s\text{-X-]}_q\text{(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ , cada  $R^3$  es hidrógeno, y, en determinadas realizaciones, al menos un  $R^3$  es metilo.

Ejemplos de ditiolos adecuados incluyen, 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, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), sulfuro de dimercaptodietilo, sulfuro de dimercaptodietilo sustituido con metilo, sulfuro de dimercaptodietilo sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxapentano y una combinación de cualquiera de los anteriores. Un politiol puede tener uno o más grupos pendientes seleccionados entre un grupo alquilo inferior (por ejemplo,  $C_{1-6}$ ), un grupo alcoxi inferior y un grupo hidroxilo. Grupos pendientes alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, alquilo  $C_{1-6}$  lineal, alquilo  $C_{3-6}$  ramificado, ciclopentilo y ciclohexilo.

Otros ejemplos de ditiolos adecuados incluyen sulfuro de dimercaptodietilo (DMDS) (en la Fórmula (5),  $R^1$  es  $\text{[(-CH}_2\text{-)}_p\text{-X-]}_q\text{(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ , en el que p es 2, r es 2, q es 1, y X es -S-), dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la Fórmula (5),  $R^1$  es  $\text{[(-CH}_2\text{-)}_p\text{-X-]}_q\text{(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ , en el que p es 2, q es 2, r es 2, y X es -O-); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la Fórmula (5),  $R^1$  es  $\text{[(-CH}_2\text{-)}_p\text{-X-]}_q\text{(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ , en el que p es 2, r es 2, q es 1, y X es -O-). También es posible usar ditiolos que incluyen ambos heteroátomos en la cadena principal carbonada y en grupos alquilo pendientes, tales como grupos metilo. Tales compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS sustituido con metilo, tal como  $\text{HS-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$ ,  $\text{HS-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$  y DMDS sustituido con dimetilo, tal como  $\text{HS-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-S-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-SH}$  y  $\text{HS-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-SH}$ .

Divinil éteres adecuados para la preparación de politioéteres y aductos politioéter incluyen, por ejemplo, los divinil éteres de Fórmula (6):



5 en la que  $\text{R}^2$  en la Fórmula (6) se selecciona entre un grupo n-alcanodiilo  $\text{C}_{2-6}$ , un grupo alcanodiilo  $\text{C}_{3-6}$  ramificado, un grupo cicloalcanodiilo  $\text{C}_{6-8}$ , un grupo alcanocicloalcanodiilo  $\text{C}_{6-10}$ , y  $-\text{[}(\text{CH}_2)_p\text{-O]}_q\text{-(CH}_2)_r\text{-}$ ; en el que p es un número entero que varía de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5, y r es un número entero de 2 a 10. En determinadas realizaciones de un divinil éter de Fórmula (6),  $\text{R}^2$  es un grupo n-alcanodiilo  $\text{C}_{2-6}$ , un grupo alcanodiilo  $\text{C}_{3-6}$  ramificado, un grupo cicloalcanodiilo  $\text{C}_{6-8}$ , un grupo alcanocicloalcanodiilo  $\text{C}_{6-10}$  y, en determinadas realizaciones,  $-\text{[}(\text{CH}_2)_p\text{-O]}_q\text{-(CH}_2)_r\text{-}$ .

Divinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, tal como de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, es decir, compuestos en los que m en la Fórmula (6) es un número entero que varía de 1 a 4. En determinadas realizaciones, m en la Fórmula (6) es un número entero que varía de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de divinil éteres disponibles en el mercado que se caracterizan por un valor promedio no entero para el número de unidades de oxialcanodiilo por molécula. Por tanto, m en la Fórmula (6) también puede tomar valores de números racionales que varían entre 0 y 10,0, tal como entre 1,0 y 10,0, entre 1,0 y 4,0, o entre 2,0 y 4,0.

20 Ejemplos de divinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) ( $\text{R}^2$  en la Fórmula (6) es etanodiilo y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) ( $\text{R}^2$  en la Fórmula (6) es butanodiilo y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) ( $\text{R}^2$  en la Fórmula (6) es hexanodiilo y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) ( $\text{R}^2$  en la Fórmula (4) es etanodiilo y m es 2), trietilenglicol divinil éter ( $\text{R}^2$  en la Fórmula (14) es etanodiilo y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter ( $\text{R}^2$  en la Fórmula (6) es etanodiilo y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter; monómeros de trivinil éter, tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como pentaeritritol tetraivinil éter; y combinaciones de dos o más de tales monómeros de polivinil éter. Un polivinil éter puede tener uno o más grupos pendientes seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, y grupos amino.

30 En determinadas realizaciones, se pueden preparar divinil éteres en los que  $\text{R}^2$  en la Fórmula (6) es un alcanodiilo  $\text{C}_{3-6}$  ramificado mediante reacción de un compuesto polihidroxilado con acetileno. Ejemplos de divinil éteres de este tipo incluyen compuestos en los que  $\text{R}^2$  en la Fórmula (6) es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo tal como  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  (por ejemplo, mezclas PLURIOL® tal como divinil éter PLURIOL® E-200 (BASF Corp., Parsippany, NJ), para los que  $\text{R}^2$  en la Fórmula (6) es etanodiilo y m es 3,8) o un etanodiilo sustituido con alquilo (por ejemplo  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$  tal como las mezclas poliméricas DPE, incluyendo DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products, Wayne, NJ).

40 Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en los que  $\text{R}^2$  en la Fórmula (6) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxiacanodiilo, tales como aquellos con un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

45 Se pueden usar dos o más tipos de monómeros de polivinil éter de Fórmula (6). Por tanto, en determinadas realizaciones, se pueden usar dos ditioles de Fórmula (5) y un monómero de polivinil éter de Fórmula (6), un ditiol de Fórmula (5) y dos monómeros de polivinil éter de Fórmula (6), dos ditioles de Fórmula (5) y dos monómeros de divinil éter de Fórmula (6) y más de dos compuestos de una o de ambas fórmulas, Fórmula (5) y Fórmula (6), para producir varios politioéteres funcionalizados con tiol.

50 En determinadas realizaciones, un monómero de polivinil éter comprende de un 20 a menos de un 50 por ciento molar de los reactantes usados para preparar el politioéter funcionalizado con tiol y, en determinadas realizaciones, de un 30 a menos de un 50 por ciento molar.

55 En determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, se seleccionan cantidades relativas de los ditioles y los divinil éteres para dar politioéteres con grupos tiol terminales. Así, un ditiol de Fórmula (5), o una mezcla de al menos dos ditioles de Fórmula (5) diferentes, se hacen reaccionar con un divinil éter de Fórmula (6), o una mezcla de al menos dos divinil éteres de Fórmula (6) diferentes, en cantidades relativas de modo que la relación molar de los grupos tiol con respecto a los grupos vinilo sea superior a 1:1, tal como de 1,1 a 2,0:1,0.

60 La reacción entre los compuestos de ditiol y divinil éter puede ser catalizada por un catalizador de radicales libres. Catalizadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos azo, por ejemplo compuestos de azobisnitrilo tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno. El catalizador puede ser un catalizador de radicales libres, un catalizador iónico, o una radiación ultravioleta. En determinadas realizaciones, el catalizador no comprende compuestos ácidos o básicos, y no produce compuestos ácidos o básicos tras su descomposición. Ejemplos de catalizadores de radicales libres incluyen catalizadores de tipo azo, tal como Vazo®-57 (Du Pont), Vazo®-64 (Du Pont), Vazo®-67 (Du Pont), V-70® (Wako Specialty Chemicals), y V-65B® (Wako Specialty Chemicals). Ejemplos otros catalizadores de radicales libres son peróxidos de alquilo, tal como peróxido de

t-butilo. La reacción también se puede llevar a cabo mediante una irradiación con luz ultravioleta con o sin un radical fotoiniciador catiónico.

5 Los politioéteres funcionalizados con tiol proporcionados por la presente divulgación se pueden preparar combinando al menos un compuesto de Fórmula (5) y al menos un compuesto de Fórmula (6) seguido de la adición de un catalizador apropiado, y llevando a cabo la reacción a una temperatura de 30 °C a 120 °C, tal como de 70 °C a 90 °C, durante un tiempo de 2 a 24 horas, tal como de 2 a 6 horas.

10 Tal como se divulga en el presente documento, los politioéteres terminados en tiol pueden comprender un politioéter polifuncional, es decir, pueden tener una funcionalidad promedio superior a 2,0. Politioéteres polifuncionales terminados en tiol adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos que tienen la estructura de Fórmula (7):



15 en la que: (i) A comprende, por ejemplo, una estructura de Fórmula (1), (ii) B denota un residuo con valencia z de un agente de polifuncionalización; y (iii) z tiene un valor promedio superior a 2,0 y, en determinadas realizaciones, un valor entre 2 y 3, un valor entre 2 y 4, un valor entre 3 y 6 y, en determinadas realizaciones, es un número entero de 3 a 6.

20 Agentes de polifuncionalización adecuados para su uso en la preparación de tales polímeros polifuncionales funcionalizados con tiol incluyen agentes de trifuncionalización, es decir, compuestos en los que z es 3. Agentes de trifuncionalización adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de triililo (TAC), 1,2,3-propanotritiol, tritioles que contienen isocianurato, y combinaciones de los mismos, tal como se divulga en la publicación de Estados Unidos n.º 2010/0010133 en los párrafos [0102]-[0105]. Otros agentes de polifuncionalización útiles incluyen trimetilpropano  
25 trivinil éter, y los politioles descritos en las patentes de Estados Unidos n.ºs 4 366 307; 4 609 762 y 5 225 472. Se pueden usar también mezclas de agentes de polifuncionalización.

30 Como resultado, los politioéteres funcionalizados con tiol adecuados para su uso en realizaciones proporcionadas por la presente divulgación pueden tener un intervalo amplio de funcionalidades promedio. Por ejemplo, los agentes de trifuncionalización pueden dar funcionalidades promedio de 2,05 a 3,0, tales como de 2,1 a 2,6. Se pueden conseguir intervalos más amplios de funcionalidades promedio usando agentes de polifuncionalización tetrafuncionales o con funcionalidades más altas. La funcionalidad puede estar influida también por factores tales como la estequiometría, tal como comprenderán los expertos en la materia.

35 Los politioéteres funcionalizados con tiol que tienen una funcionalidad superior a 2,0, se pueden preparar de una manera similar a los politioéteres difuncionales funcionalizados con tiol descritos en la publicación de Estados Unidos n.º 2010/0010133. En determinadas realizaciones, los poliéteres se pueden preparar combinando (i) uno o más ditioles descritos en el presente documento, con (ii) uno o más divinil éteres descritos en el presente documento, y (iii) uno o más agentes de polifuncionalización. La mezcla se puede hacer reaccionar entonces,  
40 opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, para dar un politioéter funcionalizado con tiol que tiene una funcionalidad superior a 2,0.

Así, en determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende el producto de reacción de reactantes que comprenden:

45 (a) un ditiol de Fórmula (5):

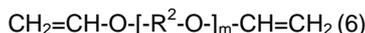


50 en la que:

$R^1$  se selecciona entre alcanodiilo  $C_{2-6}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-10}$ , heterocicloalcanodiilo  $C_{5-8}$ , y  $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ ; en el que:

55 cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;  
cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, NH, y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;  
s es un número entero de 2 a 6;  
q es un número entero de 1 a 5; y  
60 r es un número entero de 2 a 10; y

(b) un divinil éter de Fórmula (6):



65 en la que:

cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{1-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-14}$ , y  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$  en el que s, q, r,  $R^3$ , y X son tal como se han definido anteriormente;

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6.

Y, en determinadas realizaciones, los reactantes comprenden (c) un compuesto polifuncional tal como un compuesto polifuncional  $B(-V)_z$ , en el que B, -V, y z son tal como se han definido anteriormente en el presente documento.

Los polioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación representan polioéteres terminados en tiol que tienen una distribución de pesos moleculares. En determinadas realizaciones, los polioéteres terminados en tiol útiles pueden exhibir un peso molecular promedio en número que varía de 500 daltons a 20 000 daltons, en determinadas realizaciones, de 2000 daltons a 5000 daltons y, en determinadas realizaciones, de 3000 daltons a 4000 daltons. En determinadas realizaciones, los polioéteres terminados en tiol útiles exhiben una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ; peso molecular promedio en peso / peso molecular promedio en número) que varía de 1 a 20 y, en determinadas realizaciones, de 1 a 5. La distribución de pesos moleculares de los polioéteres terminados en tiol se puede caracterizar mediante cromatografía de permeación en gel.

En determinadas realizaciones, los polioéteres funcionalizados con tiol proporcionados por la presente divulgación carecen, o carecen esencialmente, de enlaces sulfona, éster y/o disulfuro. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "que carecen esencialmente de enlaces sulfona, éster y/o disulfuro" significa que menos de un 2 por ciento molar de los enlaces en el polímero funcionalizado con tiol son enlaces sulfona, éster y/o disulfuro. Como resultado, en determinadas realizaciones, los polioéteres funcionalizados con tiol resultantes también carecen, o carecen esencialmente, de enlaces sulfona, éster y/o disulfuro.

Para preparar un aducto aceptor de Michael que contiene azufre, se puede hacer reaccionar un polímero que contiene azufre, tal como los descritos en el presente documento, con un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con los grupos terminales del polímero que contiene azufre y.

En determinadas realizaciones, un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con los grupos terminales del polímero que contiene azufre puede ser un bis(sulfonil)alcohol que tiene la fórmula  $RCH_2-CH_2-S(O)_2-R^{15}-CH(-OH)-R^{15}-S(O)_2-CH=CH_2$  en la que R es un radical que tiene un grupo terminal que es reactivo con los grupos terminales del polímero que contiene azufre; y cada  $R^{15}$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{1-3}$  y alcanodiilo  $C_{1-3}$  sustituido, en el que el uno o más grupos sustituyentes es -OH. En determinadas realizaciones, el bis(vinil)alcohol es un bis(vinilsulfonil)alcohol.

En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael se selecciona entre una vinil cetona, una vinil sulfona y una quinona. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael es una vinil cetona y, en determinadas realizaciones, una vinil sulfona tal como procedente de una divinil sulfona. En realizaciones en las que el compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael procede de una divinil sulfona, el polímero que contiene azufre puede estar terminado en tiol tal como un polioéter terminado en tiol, un polisulfuro terminado en tiol, o una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael es un bis(sulfonil)alcohol tal como un grupo procedente de un bis(vinilsulfonil)alcohol. En realizaciones en las que el compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael procede de un bis(vinilsulfonil)alcohol, el polímero que contiene azufre puede estar terminado en tiol tal como un polioéter terminado en tiol, un polisulfuro terminado en tiol, o una combinación de los mismos.

La reacción entre un polímero que contiene azufre y un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con un grupo terminal del polímero que contiene azufre se puede efectuar en presencia de un catalizador apropiado.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un catalizador tal como un catalizador de amina. Por ejemplo, en realizaciones en las que el polímero que contiene azufre está terminado en tiol y el compuesto es un aceptor de Michael difuncional, la reacción puede tener lugar en presencia de un catalizador de amina. Ejemplos de catalizadores de amina adecuados incluyen, por ejemplo, trietilendiamina (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), pentametildietiltri-aminina (PMDETA), bencildimetilamina (BDMA), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter, y N'-(3-(dimetilamino)-propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina.

### Composiciones

Se pueden emplear químicas de adición de Michael en varios modos junto con polímeros que contienen azufre y aductos aceptores de Michael que contienen azufre para proporcionar composiciones endurecibles. Por ejemplo, una composición endurecible proporcionada por la presente divulgación puede comprender (a) un polímero que

contiene azufre y un agente de endurecimiento aceptor de Michael; (b) un aducto aceptor de Michael que contiene azufre y un agente de endurecimiento que comprende al menos dos grupos terminales que son reactivos con grupos aceptores de Michael; o (c) un polímero que contiene azufre y un agente de endurecimiento que comprende una combinación de un aceptor de Michael monomérico y un aducto aceptor de Michael que contiene azufre.

5

#### **Polímero que contiene azufre y agente de endurecimiento aceptor de Michael**

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un polímero que contiene azufre y un agente de endurecimiento aceptor de Michael. Un polímero que contiene azufre puede ser un politioéter o una combinación de politioéteres que tienen grupos terminales reactivos con el agente de endurecimiento aceptor de Michael; un polisulfuro o una combinación de polisulfuros que tienen grupos terminales reactivos con el agente de endurecimiento aceptor de Michael; o una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre está terminado en tiol. En tales realizaciones, un agente de endurecimiento aceptor de Michael será polifuncional y tendrá grupos aceptores de Michael reactivos con los grupos terminales del polímero que contiene azufre.

10

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter terminado en tiol, incluyendo cualquiera de los politioéteres terminados en tiol divulgados en el presente documento, tal como un politioéter terminado en tiol de Fórmula (1). En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter terminado en tiol tal como un politioéter terminado en tiol de Fórmula (4), de Fórmula (4a), o una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre se selecciona entre un polímero que contiene azufre difuncional, un polímero que contiene azufre trifuncional, y una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, un polímero terminado en tiol comprende una mezcla de polímeros que contienen azufre terminados en tiol que tienen una funcionalidad promedio de 2 a 3 y, en determinadas realizaciones, de 2,2 a 2,8. En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende Permapol® P3.1E, disponible en PRC-DeSoto International.

15

Un aceptor de Michael polifuncional tiene al menos dos grupos aceptores de Michael. Un aceptor de Michael polifuncional puede tener una funcionalidad de aceptor de Michael promedio de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3 y, en determinadas realizaciones, de 2,05 a 2,5. En determinadas realizaciones, un aceptor de Michael polifuncional es difuncional tal como divinil cetona y divinil sulfona. Un aceptor de Michael que tiene una funcionalidad superior a dos se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael y un grupo reactivo con grupos terminales de un agente de polifuncionalización tal como los divulgados en el presente documento, empleando condiciones de reacción apropiadas.

20

En determinadas realizaciones, un agente de endurecimiento aceptor de Michael es un bis(vinilsulfonil)alcohol tal como 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol.

25

En determinadas realizaciones en las que se usa un aceptor de Michael como agente de endurecimiento, el peso molecular del agente de endurecimiento aceptor de Michael es inferior a 600 daltons, inferior a 400 daltons y, en determinadas realizaciones, inferior a 200 daltons.

30

En determinadas realizaciones, un agente de endurecimiento aceptor de Michael comprende de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso de la composición, de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso, de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 8 % en peso, de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 6 % en peso y, en determinadas realizaciones, de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso, estando basado el % en peso en el peso de sólidos secos total de la composición.

35

#### **50 Aducto aceptor de Michael que contiene azufre y un agente de endurecimiento**

En determinadas realizaciones, una composición comprende un aducto aceptor de Michael que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación y un agente de endurecimiento polimérico que contiene azufre.

40

En tales composiciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende cualquier de los divulgados en el presente documento. En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende un aducto aceptor de Michael politioéter y, en determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael politioéter que tiene una funcionalidad promedio de 2 a 3, de 2,2 a 2,8 y, en determinadas realizaciones, de 2,4 a 2,6. En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre tiene una funcionalidad de 2.

45

En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende un aducto de Fórmula (3), de Fórmula (3a), o una combinación de los mismos, y el agente de endurecimiento polimérico que contiene azufre comprende un politioéter de Fórmula (4), de Fórmula (4a), o una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende el aducto aceptor de Michael de Permapol® P3.1E. En determinadas realizaciones, el agente de endurecimiento polimérico que contiene azufre comprende Permapol® 3.1E.

50

En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende un aducto de Fórmula (3), de Fórmula (3a), o una combinación de los mismos, y el agente de endurecimiento polimérico que contiene azufre comprende un polisulfuro. En determinadas realizaciones, el aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende el aducto aceptor de Michael de Permapol® P3.1E. En determinadas realizaciones, el agente de endurecimiento polimérico que contiene azufre comprende un polisulfuro seleccionado entre un polisulfuro Thiokol-LP®, un polisulfuro Thioplast®, y una combinación de los mismos.

En tales composiciones, los grupos aceptores de Michael del aducto son reactivos con los grupos terminales del polímero que contiene azufre. Por ejemplo, los grupos aceptores de Michael pueden ser grupos alquenilo activados, por ejemplo, grupos aceptores de Michael, y el polímero que contiene azufre comprende grupos tiol terminales.

Un polímero que contiene azufre usado como agente de endurecimiento comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael. Un polímero que contiene azufre usado como agente de endurecimiento en tales composiciones puede comprender un politioéter que incluye cualquiera de los divulgados en el presente documento, un polisulfuro que incluye cualquiera de los divulgados en el presente documento, o una combinación de los mismos. El polímero que contiene azufre puede tener una funcionalidad promedio de aproximadamente 2 o cualquier funcionalidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 3.

En determinadas realizaciones, el agente de endurecimiento polimérico que contiene azufre comprende un politioéter terminado en tiol tal como, por ejemplo, Permapol® 3.1E. En determinadas realizaciones, el polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro terminado en tiol tal como, por ejemplo un polisulfuro Thiokol-LP®, un polisulfuro Thioplast®, o una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, cuando se usa como agente de endurecimiento un polímero que contiene azufre, este comprende de aproximadamente un 20 % en peso a aproximadamente un 90 % en peso de la composición, de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso, de aproximadamente un 40 % en peso a aproximadamente un 60 % en peso y, en determinadas realizaciones, aproximadamente un 50 % en peso, estando basado el % en peso en el peso seco total de la composición.

En tales realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende de aproximadamente un 20 % en peso a aproximadamente un 90 % en peso de la composición, de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso, de aproximadamente un 40 % en peso a aproximadamente un 60 % en peso y, en determinadas realizaciones, aproximadamente un 50 % en peso, estando basado el % en peso en el peso seco total de la composición.

Las composiciones que comprenden un aducto aceptor de Michael que contiene azufre y un agente de endurecimiento polimérico que contiene azufre pueden comprender un catalizador tal como un catalizador de amina que incluye cualquiera de los divulgados en el presente documento.

En determinadas realizaciones, una composición comprende un aducto politioéter y un agente de endurecimiento. Un aducto politioéter incluye cualquiera de los divulgados en el presente documento, tal como aductos politioéter de Fórmula (3), de Fórmula (3a), o una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones de tales composiciones, la composición comprende un aducto aceptor de Michael que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación y un agente de endurecimiento seleccionado entre un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael, un tiol monomérico, un politiol, una poliamina, una poliamina bloqueada, y una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, un agente de endurecimiento comprende un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael tal como un tiol monomérico, un politiol, una poliamina y, en determinadas realizaciones, una poliamina bloqueada. En determinadas realizaciones de tales composiciones, un agente de endurecimiento comprende un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael y un compuesto que tiene al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael seleccionados entre un tiol monomérico, un politiol, una poliamina, una poliamina bloqueada, y una combinación de cualquiera de los anteriores.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael se selecciona entre un polímero politioéter que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael, un polímero polisulfuro que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael, y una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, los grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael son grupos tiol. En tales realizaciones, un politioéter terminado en tiol se puede seleccionar entre un politioéter de Fórmula (4), un politioéter de Fórmula (4a), y una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, el agente de endurecimiento polimérico que contiene azufre comprende un polisulfuro terminado en tiol tal como, por ejemplo, los polímeros

polisulfuro Thiokol-LP® y Thioplast®.

5 En determinadas composiciones, el agente de endurecimiento comprende un politiol monomérico. Un politiol monomérico se refiere a un compuesto que tiene al menos dos grupos tiol terminales. Ejemplos de politioles monoméricos incluyen los ditioles de Fórmula (5).

**Aducto aceptor de Michael que contiene azufre, polímero que contiene azufre, y un compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael**

10 En determinadas realizaciones, una composición comprende un polímero que contiene azufre que tiene grupos terminales reactivos con aceptores de Michael y un aducto aceptor de Michael que contiene azufre. En determinadas realizaciones, una composición comprende un polímero que contiene azufre que tiene grupos terminales reactivos con aceptores de Michael, un aceptor de Michael polifuncional, y un aducto aceptor de Michael que contiene azufre.

15 En tales composiciones, un polímero que contiene azufre comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael. En tales composiciones, el polímero que contiene azufre se puede seleccionar entre un polímero politioéter, un polímero polisulfuro, o una combinación de los mismos, incluyendo un polímero politioéter o un polímero polisulfuro adecuado proporcionado por la presente divulgación.

20 En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre se selecciona de tal modo que los grupos terminales son reactivos con el aceptor de Michael polifuncional y con el aducto aceptor de Michael que contiene azufre. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende grupos tiol terminales que incluyen cualquiera de los politioéteres terminados en tiol, los polisulfuros terminados en tiol, y combinaciones de los mismos, divulgados en el presente documento.

25 En determinadas realizaciones, de tales composiciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre comprende un aducto aceptor de Michael politioéter proporcionado por la presente divulgación, un aducto aceptor de Michael polisulfuro proporcionado por la presente divulgación, o una combinación de los mismos.

30 Cuando una composición comprende un aceptor de Michael monomérico polifuncional, se puede usar cualquier aceptor de Michael monomérico adecuado que tenga al menos dos grupos aceptores de Michael tal como, por ejemplo, divinil sulfona, un bis(vinilsulfonil)alcohol, u otros aceptores de Michael y combinaciones de los mismos, incluyendo cualquiera de los divulgados en el presente documento.

35 En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre se selecciona entre un politioéter terminado en tiol de Fórmula (4), de Fórmula (4a), y una combinación de los mismos; un aducto aceptor de Michael polifuncional se selecciona entre un aducto aceptor de Michael politioéter de Fórmula (3), de Fórmula (3a), y una combinación de los mismos; y un aceptor de Michael monomérico polifuncional se selecciona entre un compuesto que tiene dos o más grupos alqueno activados tales como una vinil cetona, una vinil sulfona, tal como una divinil sulfona y un bis(vinilsulfonil)alcohol tal como, por ejemplo, 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol.

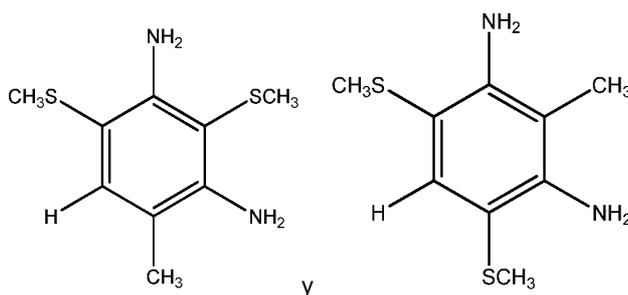
40 En tales realizaciones, el aceptor de Michael polifuncional y el aducto aceptor de Michael comprenden de un 10 % en peso a un 90 % en peso de la composición, de un 20 % en peso a un 80 % en peso, de un 30 % en peso a un 70 % en peso y, en determinadas realizaciones, de un 40 % en peso a un 60 % en peso, estando basado el % en peso en el peso de sólidos secos total de la composición.

45 Las composiciones que comprenden un polímero que contiene azufre, un aceptor de Michael polifuncional, y un aducto polimérico que contiene azufre pueden comprender un catalizador tal como un catalizador de amina que incluye catalizadores de poliamina.

50 Ejemplos de poliaminas incluyen, por ejemplo, poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas aromáticas y mezclas de las mismas. En determinadas realizaciones, la poliamina puede incluir una poliamina que tiene al menos dos grupos funcionales seleccionados independientemente entre amino primario (-NH<sub>2</sub>), amino secundario (-NH-) y combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones, la poliamina tiene al menos dos grupos amino primarios.

55 En determinadas realizaciones, una poliamina es una poliamina que contiene azufre. Ejemplos de poliaminas que contienen azufre adecuadas son isómeros de benzenodiamina-bis(metil)-, tales como 1,3-benzenodiamina-4-metil-2,6-bis(metil)- y 1,3-benzenodiamina-2-metil-4,6-bis(metil)-, que tienen la estructura:

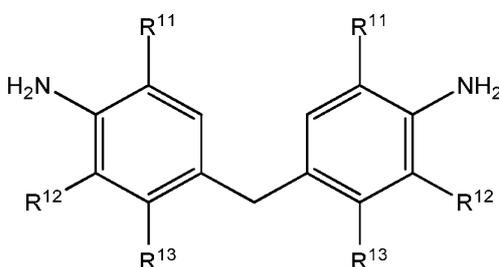
60



Tales poliaminas que contienen azufre están disponibles en el mercado, por ejemplo, de Albemarle Corporation con el nombre comercial Ethacure® 300. Solo se hace alusión a las mismas, ya que se han mencionado previamente.

5

Poliaminas adecuadas incluyen también, por ejemplo, las poliaminas que tienen la siguiente estructura:



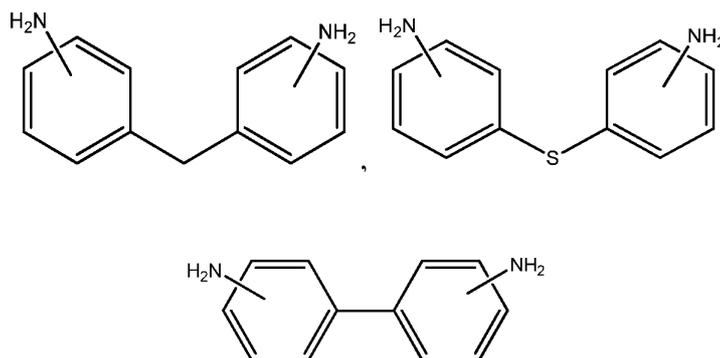
10 en la que cada  $R^{11}$  y  $R^{12}$  se selecciona independientemente entre grupos metilo, etilo, propilo e isopropilo, y cada  $R^{13}$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y cloro. Ejemplos de agentes de endurecimiento que contienen grupos amino adecuados incluyen los compuestos siguientes disponibles en Lonza Ltd. (Basilea, Suiza): Lonzacure® M-DIPA, Lonzacure® M-DMA, Lonzacure® M-MEA, Lonzacure® M-DEA, Lonzacure® M-MIPA, Lonzacure® M-CDEA.

15

En determinadas realizaciones, una poliamina comprende una diamina tal como 4,4'-metilenebis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (Lonzacure® M-CDEA), 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno, 2,6-diamino-3,5-dietil-tolueno y mezclas de los mismos (colectivamente dietiltoluenodiamina o DETDA), una diamina que contiene azufre, tal como Ethacure® 300, 4,4'-metilenebis-(2-cloroanilina), y mezclas de las mismas. Otras diaminas adecuadas incluyen 4,4'-metilenebis(dialquilanilina), 4,4'-metilenebis(2,6-dimetilanilina), 4,4'-metilenebis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metilenebis(2-etil-6-metil-anilina), 4,4'-metilenebis(2,6-diisopropilanilina), 4,4'-metilenebis(2-isopropil-6-metil-anilina), 4,4'-metilenebis(2,6-dietil-3-cloroanilina), y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

25 Asimismo, ejemplos de poliaminas adecuadas incluyen etilendiaminas, tales como etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), piperazina, piperidina, piperidina sustituida, dietilendiamina (DEDA), 2-amino-1-etilpiperazina, y combinaciones de las mismas. En determinadas realizaciones, una poliamina se puede seleccionar entre uno o más isómeros de di(alquil  $C_{1-3}$ )toluenodiamina, tales como 3,5-dimetil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dimetil-2,6-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,4-toluenodiamina, 3,5-diisopropil-2,6-toluenodiamina, y combinaciones de las mismas. En determinadas realizaciones, una poliamina se puede seleccionar entre metilene dianilina, di(para-aminobenzoato) de trimetilenglicol, y combinaciones de los mismos.

En determinadas realizaciones, una poliamina incluye un compuesto que tiene la estructura:



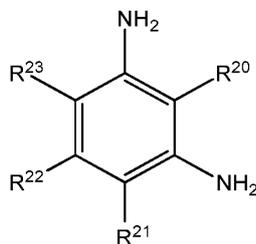
35

o

40

En determinadas realizaciones, una poliamina incluye una o más metilen-bis-anilinas, uno o más sulfuros de anilina, y/o una o más bianilinas que se pueden representar mediante las estructuras generales divulgadas por ejemplo, en el párrafo [0072] de la publicación de Estados Unidos n.º 2011/0092639.

- 5 En determinadas realizaciones, una poliamina incluye compuestos representados por la fórmula general:



- 10 en la que R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> y R<sup>23</sup> se seleccionan independientemente entre alquilo C<sub>1-3</sub>, CH<sub>3</sub>-S- y halógeno tal como, si bien no se limita a los mismos, cloro o bromo. En determinadas realizaciones, una poliamina representada por la estructura inmediatamente anterior puede ser dietiltoluenodiamina (DETDA) en la que R<sup>23</sup> es metilo, R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup> son cada uno etilo, y R<sup>22</sup> es hidrógeno. En determinadas realizaciones, la poliamina es 4,4'-metilendianilina.

- 15 Ejemplos de poliaminas bloqueadas incluyen cetiminas, enaminas, oxazolidinas, aldiminas, e imidazolidinas. En determinadas realizaciones, la poliamina bloqueada es Vestamin® A 139 (Evonik).

#### Mezcla de epóxidos

- 20 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un agente de endurecimiento epóxido. Así, además del agente de endurecimiento aceptor de Michael, un agente de endurecimiento polimérico que contiene azufre y/o un agente de endurecimiento aducto aceptor de Michael que contiene azufre, una composición puede comprender uno o más agentes de endurecimiento poliepóxido. Ejemplos de epóxidos adecuados incluyen, por ejemplo, resinas poliepóxido tales como diepóxido de hidantoína, diglicidil éter de bisfenol-A, diglicidil éter de bisfenol-F, epóxidos de tipo Novolac® tales como DEN® 438 (disponible en Dow),  
 25 determinadas resinas epoxidadas insaturadas, y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Un poliepóxido se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos epoxi.

- 30 En determinadas realizaciones, un agente de endurecimiento poliepóxido comprende un polímero funcionalizado con epoxi. Ejemplos de polímeros funcionalizados con epoxi adecuados incluyen los polímeros poliformal funcionalizados con epoxi divulgados en la publicación de Estados Unidos 1 n.º 2012/0238707 y los polímeros politioéter funcionalizados con epoxi divulgados en la patente de Estados Unidos n.º 7 671 145. En general, cuando se usa un agente de endurecimiento, un polímero funcionalizado con epoxi tiene un peso molecular inferior a aproximadamente 2000 daltons, inferior a aproximadamente 1500 daltons, inferior a aproximadamente 1000 daltons y, en determinadas realizaciones, inferior a aproximadamente 500 daltons. Los polímeros funcionalizados con epoxi  
 35 que contienen azufre se pueden formar, por ejemplo, haciendo reaccionar un polímero funcionalizado con tiol que contiene azufre con un diepóxido o con un alil éter.

- 40 En tales composiciones, un agente de endurecimiento epóxido puede comprender de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso de la composición, de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso, de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 8 % en peso, de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 6 % en peso y, en determinadas realizaciones, de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso, estando basado el % en peso en el peso de sólidos total de la composición.

#### 45 Mezcla de isocianatos

- 50 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un agente de endurecimiento isocianato. Así, además de un agente de endurecimiento aceptor de Michael, un agente de endurecimiento polimérico que contiene azufre y/o un agente de endurecimiento aducto aceptor de Michael que contiene azufre, una composición puede comprender uno o más agentes de endurecimiento poliisocianato que son reactivos con grupos tiol pero no son reactivos con grupos aceptores de Michael tal como grupos vinil sulfona y bis(vinilsulfonil)alcohol. Ejemplos de agentes de endurecimiento isocianato adecuados incluyen diisocianato de tolueno, y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los agentes de endurecimiento isocianato están disponibles en el mercado e incluyen, por ejemplo, productos con los nombres comerciales Baydur® (Bayer  
 55 MaterialScience), Desmodur® (Bayer MaterialScience), Solubond® (DSM), ECCO (ECCO), Vestanat® (Evonik), Irodur® (Huntsman), Rhodocoat® (Perstorp), y Vanchem® (V.T. Vanderbilt). En determinadas realizaciones, un agente de endurecimiento isocianato comprende un polímero funcionalizado con isocianato. Ejemplos de polímeros funcionalizados con isocianato adecuados incluyen los polímeros poliformal funcionalizados con isocianato

divulgados en la publicación de Estados Unidos n.º 2012/0238708. En general, cuando se usa como agente de endurecimiento, un polímero funcionalizado con isocianato tiene un peso molecular inferior a aproximadamente 2000 daltons, inferior a aproximadamente 1500 daltons, inferior a aproximadamente 1000 daltons y, en determinadas realizaciones, inferior a aproximadamente 500 daltons.

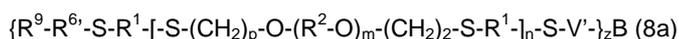
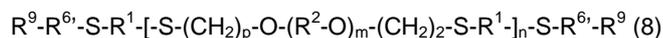
5 En tales composiciones, un agente de endurecimiento isocianato puede comprender de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso de la composición, de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso, de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 8 % en peso, de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 6 % en peso y, en determinadas realizaciones, de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de la composición, estando basado el % en peso en el peso de sólidos total de la composición.

### Endurecimiento de hidroxilo y amino

15 Los aductos aceptores de Michael que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación se pueden modificar también para su uso en aplicaciones y químicas de endurecimiento particulares. Por ejemplo, las aplicaciones de sellado mediante pulverización requieren un endurecimiento rápido sin calentamiento. Los sistemas basados en amina que usan agentes de endurecimiento epóxidos son muy adecuados para tales aplicaciones. De acuerdo con esto, se pueden adaptar aductos aceptores de Michael que contienen azufre a otras químicas de endurecimiento mediante modificación o protección de los grupos aceptores de Michael terminales con, por ejemplo  
20 grupos hidroxilo o grupos amino.

Aductos aceptores de Michael que contienen azufre terminados en hidroxilo se pueden preparar haciendo reaccionar un aducto aceptor de Michael que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación, tal como un aducto de  
25 Fórmula (3) o de Fórmula (3a), con un compuesto que tiene un grupo tiol terminal y un grupo hidroxilo terminal. En determinadas realizaciones, un compuesto que tiene un grupo tiol terminal y un grupo hidroxilo terminal tiene la estructura HS-R<sup>11</sup>-OH, en la que R<sup>11</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, arenodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanoarenodiilo C<sub>6-10</sub>, heteroarenodiilo C<sub>5-8</sub>, y  $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r\text{-}$ ; en el que q, r, s, X, y R<sup>3</sup> son tal como se han definido para la Fórmula (5). En determinadas realizaciones,  
30 un aducto aceptor de Michael que contiene azufre procede de Permapol® 3.1E. La reacción puede tener lugar en presencia de un catalizador a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 50 °C.

En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre terminado en hidroxilo comprende un aducto aceptor de Michael politioéter terminado en hidroxilo de Fórmula (8), un aducto aceptor de Michael politioéter terminado en hidroxilo de Fórmula (8a), o una combinación de los mismos:



40 en las que:

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

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

r es un número entero de 2 a 10;

50 cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y

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

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

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

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

60 z es un número entero de 3 a 6; y

cada V es un grupo que comprende un grupo terminal reactivo con grupos tiol;

cada -V<sup>i</sup>- procede de la reacción de -V con un tiol;

65 cada -R<sup>6i</sup>- es un grupo que procede de un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael terminal y un grupo reactivo con un grupo tiol; y

cada R<sup>9</sup>- es un radical que tiene un grupo hidroxilo terminal.

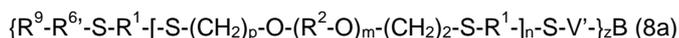
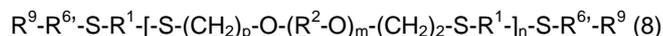
En determinadas realizaciones de la Fórmula (8) y de la Fórmula (8a), cada R<sup>9</sup> es -S-R<sup>11</sup>-OH, en el que R<sup>11</sup> se define en el presente documento.

5 En determinadas realizaciones de aductos aceptores de Michael que contienen azufre terminados en hidroxilo de Fórmula (8) y de Fórmula (8a), cada R<sup>6'</sup> procede de una vinil sulfona, tal como una divinil sulfona, o de un bis(sulfonil)alcanol tal como un bis(vinilsulfonil)alcanol tal como 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol. Así, en determinadas realizaciones, R<sup>6'</sup> tiene la estructura -CH<sub>2</sub>-C(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-C(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, en la que cada R<sup>4</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C<sub>1-3</sub>; o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>15</sup>-CH(-OH)-R<sup>15</sup>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, en el que cada R<sup>15</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-3</sub> y alcanodiilo C<sub>1-3</sub> sustituido, en el que el uno o más grupos sustituyentes son -OH, tal como, por ejemplo, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(-OH)-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

15 En determinadas realizaciones, las composiciones comprenden uno o más aductos aceptores de Michael que contienen azufre terminados en hidroxilo y uno o más agentes de endurecimiento poliisocianato. Ejemplos de agentes de endurecimiento isocianato adecuados incluyen diisocianato de tolueno, y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los agentes de endurecimiento isocianato están disponibles en el mercado e incluyen, por ejemplo, productos con los nombres comerciales Baydur® (Bayer MaterialScience), Desmodur® (Bayer MaterialScience), Solubond® (DSM), ECCO (ECCO), Vestanat® (Evonik), Irodur® (Huntsman), Rhodocoat® (Perstorp), y Vanchem® (V.T. Vanderbilt).

20 Aductos aceptores de Michael que contienen azufre terminados en amino se pueden preparar haciendo reaccionar un aducto aceptor de Michael que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación, tal como un aducto de Fórmula (3) o de Fórmula (3a), con un compuesto que tiene un grupo tiol terminal y un grupo amino terminal. En determinadas realizaciones, un compuesto que tiene un grupo tiol terminal y un grupo amino terminal tiene la estructura HS-R<sup>11</sup>-N(R<sup>12</sup>)H, en la que R<sup>11</sup> se selecciona entre alcanodiilo C<sub>2-6</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, arenodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanoarenodiilo C<sub>6-10</sub>, heteroarenodiilo C<sub>5-8</sub>, y -[(CHR<sup>3</sup>)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>; en el que q, r, s, X, y R<sup>3</sup> son tal como se han definido para la Fórmula (5). En determinadas realizaciones, R<sup>12</sup> se selecciona entre hidrógeno y alquilo C<sub>1-3</sub> y, en determinadas realizaciones, R<sup>12</sup> es hidrógeno. En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre terminado en amino procede de Permapol® 3.1E. La reacción puede tener lugar en presencia de un catalizador a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 50 °C.

35 En determinadas realizaciones, un aducto aceptor de Michael que contiene azufre terminado en amino comprende un aducto polioéter terminado en amino de Fórmula (8), un aducto polioéter terminado en amino de Fórmula (8a), o una combinación de los mismos:



40 en las que:

cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>2-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-10</sub>, heterocicloalcanodiilo C<sub>5-8</sub>, y -[(CHR<sup>3</sup>)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>, en el que:

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

50 en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;  
cada R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre alcanodiilo C<sub>1-10</sub>, cicloalcanodiilo C<sub>6-8</sub>, alcanocicloalcanodiilo C<sub>6-14</sub>, y -[(CHR<sup>3</sup>)<sub>s</sub>-X]<sub>q</sub>-(CHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub>, en el que s, q, r, R<sup>3</sup> y X son tal como se han definido para R<sup>1</sup>;

55 m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

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

60 z es un número entero de 3 a 6; y

cada V es un grupo que comprende un grupo terminal reactivo con grupos tiol;

cada -V'- procede de la reacción de -V con un tiol;

cada -R<sup>6'</sup>- es un grupo que procede de un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael terminal y un grupo reactivo con un grupo tiol; y

65 cada R<sup>9</sup>- es un radical que tiene un grupo amino terminal.

En determinadas realizaciones,  $R^9$  es  $S-R^{11}-N(R^{12})H$  y, en determinadas realizaciones de la Fórmula (8) y de la Fórmula (8a),  $R^9$  es  $S-R^{11}-NH_2$ .

En determinadas realizaciones de aductos aceptores de Michael que contienen azufre terminados en amino de Fórmula (8) y de Fórmula (8a), cada  $R6'$  procede de una vinil sulfona, tal como una divinil sulfona, o de un bis(sulfonil)alcohol tal como un bis(vinilsulfonil)alcohol tal como 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol. Así, en determinadas realizaciones,  $R^6$  tiene la estructura  $-CH_2-C(R^4)_2-S(O)_2-C(R^4)_2-CH_2-$ , en la que cada  $R^4$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo  $C_{1-3}$ ; o  $-CH_2-CH_2-S(O)_2-R^{15}-CH(-OH)-R^{15}-S(O)_2-CH_2-CH_2-$ , en la que cada  $R^{15}$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{1-3}$  y alcanodiilo  $C_{1-3}$  sustituido, en el que uno o más grupos sustituyentes son  $-OH$ , tal como, por ejemplo,  $-CH_2-CH_2-S(O)_2-CH_2-CH(-OH)-CH_2-S(O)_2-CH_2-CH_2-$ . En determinadas realizaciones, las composiciones comprenden uno o más aductos aceptores de Michael que contienen azufre terminados en amino y uno o más agentes de endurecimiento poliisocianato tal como cualquiera de los divulgados en el presente documento.

#### 15 Componentes adicionales

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen uno o más catalizadores. Catalizadores apropiados para su uso en las reacciones entre aceptores de Michael tales como grupos alquenoilo activados y grupos tiol incluyen catalizadores básicos tales como aminas. Ejemplos de catalizadores de amina adecuados incluyen, por ejemplo, trietilendiamina (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), bis-(2-dimetilamino)éter, N-etilmorfolina, trietilamina, 1,8-diazabicyclo [5.4.0]undec-7-eno (DBU), pentametildietiltriaina (PMDETA), bencildimetilamina (BDMA), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(amino)éter, y N'-(3-(dimetilamino)-propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina.

En composiciones que comprenden epóxidos, las composiciones pueden comprender un catalizador básico, incluyendo catalizadores de amina tales como cualquiera de los divulgados en el presente documento.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden uno o más promotores de la adhesión. Los promotores de la adhesión pueden estar presentes en una cantidad de un 0,1 % en peso a un 15 % en peso de una composición, inferior a un 5 % en peso, inferior a un 2 % en peso y, en determinadas realizaciones, inferior a un 1 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Ejemplos de promotores de la adhesión incluyen compuestos fenólicos, tales como la resina fenólica Methylon®, y organosilanos, tales como silanos funcionalizados con epoxi, mercapto o amino, tales como Silquest® A-187 y Silquest® A-1100. Otros promotores de la adhesión útiles son conocidos en la técnica.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más tipos diferentes de cargas. Cargas adecuadas incluyen aquellas conocidas comúnmente en la técnica, que incluyen cargas inorgánicas, tales como negro de carbón y carbonato cálcico ( $CaCO_3$ ), sílice, polvos poliméricos, y cargas de bajo peso. Cargas de bajo peso adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la patente de Estados Unidos n.º 6 525 168. En determinadas realizaciones, una composición incluye de un 5 % en peso a un 60 % en peso de la carga o combinación de cargas, de un 10 % en peso a un 50 % en peso y, en determinadas realizaciones, de un 20 % en peso a un 40 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir adicionalmente uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, aceleradores, retardantes del fuego, promotores de la adhesión, disolventes, agentes de enmascaramiento, o una combinación de cualquiera de los anteriores. Tal como se puede apreciar, las cargas y aditivos empleados en una composición se pueden seleccionar de modo que sean compatibles entre sí y con el componente polimérico, el agente de endurecimiento y/o el catalizador.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden al menos una carga que es eficaz para reducir la densidad relativa de la composición. En determinadas realizaciones, la densidad relativa de una composición es de 0,8 a 1, de 0,7 a 0,9, de 0,75 a 0,85 y, en determinadas realizaciones, es 0,8. En determinadas realizaciones, la densidad relativa de una composición es inferior a aproximadamente 0,9, inferior a aproximadamente 0,8, inferior a aproximadamente 0,75, inferior a aproximadamente 0,7, inferior a aproximadamente 0,65, inferior a aproximadamente 0,6 y, en determinadas realizaciones, inferior a aproximadamente 0,55.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga de baja densidad. Tal como se usa en el presente documento, baja densidad, cuando se usa con referencia a tales partículas, significa que las partículas tienen una densidad relativa no superior a 0,7, en determinadas realizaciones no superior a 0,25 y, en determinadas realizaciones, no superior a 0,1. Las partículas de carga de bajo peso adecuadas se engloban frecuentemente en dos categorías: microesferas y partículas amorfas. La densidad relativa de las microesferas puede variar entre 0,1 y 0,7 e incluir, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliácridatos y poliolefinas, y microesferas de sílice que tienen tamaños de partícula que varían de 5 a 100 micrómetros y una densidad relativa de 0,25 (Eccospheres®). Otros ejemplos incluyen microesferas de alúmina/sílice que tienen tamaños de partícula en el intervalo de 5 a 300 micrómetros y una densidad relativa de 0,7 (Fillite®), microesferas de silicato de aluminio que tienen una densidad relativa de aproximadamente 0,45 a

aproximadamente 0,7 (Z-Light®), microesferas de copolímero de polivinilideno revestidas con carbonato cálcico que tienen una densidad relativa de 0,13 (Dualite® 6001AE), y microesferas de copolímero de acrilonitrilo revestidas con carbonato cálcico, tales como Dualite® E135, que tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 40 µm y una densidad de 0,135 g/cm<sup>3</sup> (Henkel). Cargas adecuadas para reducir la densidad relativa de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas tales como microesferas Expancel® (disponibles en AkzoNobel) o microesferas de polímero de baja densidad Dualite® (disponibles en Henkel). En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga de bajo peso que comprenden una superficie exterior revestida con un fino revestimiento, tales como las descritas en la en la publicación de Estados Unidos n.º 2010/0041839 en los párrafos [0016]-[0052], cuya porción citada se incorpora por referencia.

En determinadas realizaciones, una carga de baja densidad comprende menos de un 2 % en peso de una composición, menos de un 1,5 % en peso, menos de un 1,0 % en peso, menos de un 0,8 % en peso, menos de un 0,75 % en peso, menos de un 0,7 % en peso y, en determinadas realizaciones, menos de un 0,5 % en peso de una composición, estando basado el % en peso en el peso de sólidos secos total de la composición.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden una carga conductora de la electricidad. La conductividad eléctrica y la eficacia de apantallamiento EMI/RFI se pueden impartir a una composición incorporando materiales conductores en el polímero. Los elementos conductores pueden incluir, por ejemplo, partículas de metal o chapadas con metal, tejidos, mallas, fibras y combinaciones de los mismos. El metal, pueden estar en forma de, por ejemplo, filamentos, partículas, escamas o esferas. Ejemplos de metales incluyen cobre, níquel, plata, aluminio, estaño y acero. Otros materiales conductores que se pueden usar para impartir eficacia de apantallamiento EMI/RFI a composiciones poliméricas incluyen fibras o partículas conductoras que comprenden carbono o grafito. También se pueden usar polímeros conductores tales como politiofenos, polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno)vinileno, sulfuro de polifenileno, polifenileno, y poliacetileno.

Las cargas conductoras de la electricidad incluyen también materiales de alta banda prohibida tales como sulfuro de zinc y compuestos inorgánicos de bario.

Otros ejemplos de cargas conductoras de la electricidad incluyen cargas basadas en materiales nobles conductores de la electricidad tales como plata pura; metales nobles chapados con metales nobles tales como oro chapado con plata; metales no nobles chapados con metales nobles tales como cobre, níquel o aluminio chapado con plata, por ejemplo, partículas con núcleo de aluminio chapadas con plata o partículas de cobre chapadas con platino; vidrio, plástico o cerámica chapados con metales nobles tales como microesferas de vidrio chapadas con plata, aluminio chapado con metales nobles o microesferas de plástico chapadas con metales nobles; mica chapada con metales nobles; y otras de tales cargas conductoras de metales nobles. Se pueden usar también materiales basados en metales no nobles e incluyen, por ejemplo, metales no nobles chapados con metales no nobles tales como partículas de hierro revestidas con cobre o cobre chapado con níquel; metales no nobles, por ejemplo; cobre, aluminio, níquel, cobalto; no metales chapados con metales no nobles, por ejemplo, grafito y materiales no metálicos tales como negro de carbón y grafito chapados con níquel. También se pueden usar combinaciones de cargas conductoras de la electricidad a fin de alcanzar la conductividad, la eficacia de apantallamiento EMI/RFI, la dureza y otras propiedades deseadas adecuadas para una aplicación particular.

La forma y el tamaño de las cargas conductoras de la electricidad usadas en las composiciones de la presente divulgación pueden ser cualquier forma y tamaño adecuados para impartir una conductividad eléctrica y una eficacia de apantallamiento EMI/RFI a la composición endurecida. Por ejemplo, las cargas puede ser de cualquier forma que se use generalmente en la fabricación de cargas conductoras de la electricidad, incluyendo formas esféricas, de escamas, de plaquitas, de partículas, de polvos, irregulares, de fibras, y similares. En determinadas composiciones de selladores de la divulgación, una composición de base puede comprender grafito revestido de Ni en forma de partícula, polvo o escama. En determinadas realizaciones, la cantidad de grafito revestido de Ni en una composición de base puede variar de un 40 % en peso a un 80 % en peso y, en determinadas realizaciones de un 50 % en peso a un 70 % en peso, basado en el peso total de la composición de base. En determinadas realizaciones, una carga conductora de la electricidad puede comprender fibra de Ni. La fibra de Ni puede tener un diámetro que varía de 10 µm a 50 µm y una longitud que varía de 250 µm a 750 µm. Una composición de base puede comprender, por ejemplo, una cantidad de fibra de Ni que varía de un 2 % en peso a un 10 % en peso y, en determinadas realizaciones, de un 4 % en peso a un 8 % en peso, basado en el peso total de la composición de base.

Se pueden usar también fibras de carbono, particularmente fibras de carbono grafitizadas, para impartir conductividad eléctrica a las composiciones de la presente divulgación. Las fibras de carbono formadas mediante métodos de pirólisis en fase de vapor y grafitizadas mediante tratamiento térmico, y que son huecas o sólidas con un diámetro de fibra que varía de 0,1 micrómetros a varios micrómetros, tienen una conductividad eléctrica elevada. Tal como se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 6 184 280, se pueden usar nanotubos, microfibras de carbono o fibrilas de carbono que tienen un diámetro externo de menos de 0,1 µm a decenas de nanómetros como cargas conductoras de la electricidad. Un ejemplo de fibra de carbono grafitizada adecuada para composiciones conductoras de la presente divulgación incluye Panex® 30MF (Zoltek Companies, Inc., St. Louis, Mo.), una fibra redonda de 0,921 µm de diámetro que tiene una resistividad eléctrica de 0,00055 Ω-cm.

El tamaño de partícula promedio de una carga conductora de la electricidad puede estar en un intervalo útil para impartir conductividad eléctrica a una composición basada en polímeros. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el tamaño de partícula de la una o más cargas puede variar de 0,25  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$ , en determinadas realizaciones puede variar de 0,25  $\mu\text{m}$  a 75  $\mu\text{m}$  y, en determinadas realizaciones, puede variar de 0,25  $\mu\text{m}$  a 60  $\mu\text{m}$ .  
5 En determinadas realizaciones, la composición de la presente divulgación puede comprender Ketjen Black EC-600 JD (Akzo Nobel, Inc., Chicago, Ill.), un negro de carbón conductor de la electricidad caracterizado por una absorción de yodo de 1000-11 500 mg/g (método de ensayo J0/84-5) y un volumen de poro de 480-510  $\text{cm}^3/100\text{ g}$  (absorción de DBP, KTM 81-3504). En determinadas realizaciones, una carga de negro de carbón conductora de la electricidad es Black Pearls 2000 (Cabot Corporation, Boston, Mass.).

10 En determinadas realizaciones, se pueden usar polímeros conductores de la electricidad para impartir o modificar la conductividad eléctrica de las composiciones de la presente divulgación. Los polímeros que tienen átomos de azufre incorporados en grupos aromáticos o adyacentes a dobles enlaces, tales como sulfuro de polifenileno y politiofeno, son conocidos por ser conductores de la electricidad. Otros polímeros conductores de la electricidad incluyen, por ejemplo, polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno)vinileno, y poliacetileno. En determinadas realizaciones, los polímeros que contienen azufre que forman una composición de base pueden ser polisulfuros y/o politioéteres. Como tales, los polímeros que contienen azufre pueden comprender grupos de azufre aromáticos y átomos de azufre adyacentes a dobles enlaces conjugados para potenciar la conductividad eléctrica de las composiciones de la presente divulgación.

20 Las composiciones de la presente divulgación pueden comprender más de una carga conductora de la electricidad y la más de una carga conductora de la electricidad puede ser del mismo o de diferentes materiales y/o formas. Por ejemplo, una composición de sellador puede comprender fibras de Ni conductoras de la electricidad, y grafito revestido de Ni conductor de la electricidad en forma de polvo, partículas o escamas. La cantidad y el tipo de carga conductora de la electricidad se pueden seleccionar para producir una composición de sellador la cual, cuando se endurece, exhibe una resistencia laminar (resistencia a cuatro puntas) inferior a 0,50  $\Omega/\text{cm}^2$  y, en determinadas realizaciones, una resistencia laminar inferior a 0,15  $\Omega/\text{cm}^2$ . La cantidad y el tipo de carga se pueden seleccionar también para proporcionar un apantallamiento EMI/RFI eficaz a lo largo de un intervalo de frecuencias de 1 MHz a 18 GHz para una abertura sellada usando una composición de sellador de la presente divulgación.

30 En determinadas realizaciones, una composición de base conductora de la electricidad puede comprender una cantidad de carga no conductora de la electricidad que varía de un 2 % en peso a un 10 % en peso, basado en el peso total de la composición de base y, en determinadas realizaciones, puede variar de un 3 % en peso a un 7 % en peso. En determinadas realizaciones, una composición de agente de endurecimiento puede comprender una cantidad de carga no conductora de la electricidad que varía de menos de un 6 % en peso y, en determinadas realizaciones, que varía de un 0,5 % a un 4 % en peso, basado en el peso total de la composición de agente de endurecimiento.

40 La corrosión galvánica de superficies metálicas heterogéneas y las composiciones conductoras de la presente divulgación se puede minimizar o prevenir añadiendo inhibidores de la corrosión a la composición, y/o seleccionando cargas conductoras apropiadas. En determinadas realizaciones, los inhibidores de la corrosión incluyen cromato de estroncio, cromato de calcio, cromato de magnesio, y combinaciones de los mismos. La patente de Estados Unidos n.º 5 284 888 y la patente de Estados Unidos n.º 5 270 364 divulgan el uso de triazoles aromáticos para inhibir la corrosión de superficies de aluminio y acero. En determinadas realizaciones, se puede usar un eliminador de oxígeno sacrificable tal como Zn como inhibidor de la corrosión. En determinadas realizaciones, el inhibidor de la corrosión puede comprender menos de un 10 % en peso del peso total de la composición conductora de la electricidad. En determinadas realizaciones, el inhibidor de la corrosión puede comprender una cantidad que varía de un 2 % en peso a un 8 % en peso del peso total de la composición conductora de la electricidad. La corrosión entre superficies metálicas heterogéneas también se puede minimizar o prevenir mediante la selección del tipo, la cantidad y las propiedades de las cargas conductoras que comprende la composición.

50 En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre y/o un aducto aceptor de Michael polimérico que contiene azufre comprende de aproximadamente un 50 % en peso a aproximadamente un 90 % en peso de una composición, de aproximadamente un 60 % en peso a aproximadamente un 90 % en peso, de aproximadamente un 70 % en peso a aproximadamente un 90 % en peso, de aproximadamente un 80 % en peso a aproximadamente un 90 % en peso, estando basado el % en peso en el peso de sólidos secos total de la composición.

60 Una composición puede incluir también cualquier número de aditivos según se desee. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen plastificantes, pigmentos, tensioactivos, promotores de la adhesión, agentes tixotrópicos, retardantes del fuego, agentes de enmascaramiento, y aceleradores (tales como aminas incluyendo el 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO®), y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Cuando se usan, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad que varía, por ejemplo, de aproximadamente un 0 % a un 60 % en peso. En determinadas realizaciones, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad que varía de aproximadamente un 25 % a un 60 % en peso.

**Usos**

- Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar, por ejemplo, en selladores, revestimientos, encapsulantes y composiciones de encapsulación. Un sellador incluye una composición capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir las condiciones de operación, tales como la humedad y la temperatura, y bloquear al menos parcialmente la transmisión de materiales, tales como agua, combustible, y otros líquidos y gases. Una composición de revestimiento incluye una cubierta que se aplica a la superficie de un sustrato para, por ejemplo, mejorar las propiedades del sustrato tales como el aspecto, adhesión, humectabilidad, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, resistencia a los combustibles, y/o resistencia a la abrasión. Una composición de encapsulación incluye un material útil en un montaje electrónico para proporcionar resistencia al impacto y a la vibración y para evitar la humedad y los agentes corrosivos. En determinadas realizaciones, las composiciones de sellador proporcionadas por la presente divulgación son útiles, por ejemplo, como selladores aeroespaciales y como revestimientos para tanques de combustible.
- En determinadas realizaciones, las composiciones, tales como selladores, se pueden proporcionar como composiciones de múltiples envases, tales como composiciones de dos envases, en las que un envase comprende uno o más politioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación y un segundo envase comprende uno o más epóxidos polifuncionales que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación. Se pueden añadir aditivos y/u otros materiales a cualquiera de los dos envases según se desee o sea necesario. Los dos envases se pueden combinar y mezclar antes de su uso. En determinadas realizaciones, la vida útil del uno o más politioéteres y epóxidos terminados en tiol es de al menos 30 minutos, al menos 1 hora, al menos 2 horas, y, en determinadas realizaciones, de más de 2 horas, refiriéndose la vida útil al periodo de tiempo en el que la composición mezclada sigue siendo adecuada para su uso como sellador después de la mezcla.
- Las composiciones, incluidos selladores, proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar a cualquiera de diversos sustratos. Ejemplos de sustratos a los que se puede aplicar una composición incluyen metales tales como titanio, acero inoxidable, y aluminio, cualquiera de los cuales puede estar anodizado, imprimado, revestido con material orgánico o revestido con cromato; epóxido; uretano; grafito; material compuesto de fibra de vidrio; Kevlar®; materiales acrílicos; y policarbonatos. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar a un revestimiento sobre un sustrato, tal como un revestimiento de poliuretano.
- Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior mediante cualquier proceso de revestimiento adecuado conocido por los expertos habituales en la materia.
- Asimismo, se proporcionan métodos para sellar una abertura que usan una composición proporcionada por la presente divulgación. Estos métodos comprenden, por ejemplo, aplicar una composición proporcionada por la presente divulgación a una superficie para sellar una abertura y endurecer la composición. En determinadas realizaciones, un método para sellar una abertura comprende: (a) aplicar una composición de sellador proporcionada por la presente divulgación a una o más superficies que definen una abertura, (b) ensamblar las superficies que definen la abertura, y (c) endurecer el sellador, a fin de proporcionar una abertura sellada.
- En determinadas realizaciones, una composición se puede endurecer en condiciones ambientales, refiriéndose las condiciones ambientales a una temperatura de 20 °C a 25 °C, y humedad atmosférica. En determinadas realizaciones, una composición se puede endurecer en condiciones que incluyen una temperatura de 0 °C a 100 °C y una humedad de un 0 % de humedad relativa a un 100 % de humedad relativa. En determinadas realizaciones, una composición se puede endurecer a una temperatura superior tal como al menos 30 °C, al menos 40 °C y, en determinadas realizaciones, al menos 50 °C. En determinadas realizaciones, una composición se puede endurecer a temperatura ambiente, por ejemplo, a 25 °C. En determinadas realizaciones, una composición se puede endurecer tras exposición a una radiación actínica tal como una radiación ultravioleta. Como también se apreciará, los métodos se pueden usar para sellar aberturas en vehículos aeroespaciales incluyendo aeronaves y vehículos aeroespaciales.
- En determinadas realizaciones, la composición consigue un endurecimiento seco al tacto en menos de aproximadamente 2 horas, menos de aproximadamente 4 horas, menos de aproximadamente 6 horas, menos de aproximadamente 8 horas y, en determinadas realizaciones, menos de aproximadamente 10 horas, a una temperatura inferior a aproximadamente 200 °F (93 °C).
- El tiempo para formar un sello viable usando las composiciones endurecibles de la presente divulgación puede depender de diversos factores como pueden apreciar los expertos en la materia, y como definen los requerimientos de las normas y especificaciones aplicables. En general, las composiciones endurecibles de la presente divulgación desarrollan una fuerza de adhesión en un tiempo de 24 horas a 30 minutos, y el 90 % de la fuerza de adhesión completa se desarrolla en un tiempo de 2 a 3 días, tras la mezcla y la aplicación a una superficie. En general, la fuerza de adhesión completa así como otras propiedades de las composiciones endurecidas de la presente divulgación se desarrollan completamente en un periodo de 7 días tras la mezcla y la aplicación de una composición

endurecible a una superficie.

Las composiciones endurecidas divulgadas en el presente documento, tales como selladores endurecidos, exhiben propiedades aceptables para su uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, es deseable que los selladores usados en aviación y en aplicaciones aeroespaciales exhiban las siguientes propiedades: una resistencia al pelado superior a 20 libras por pulgada lineal (pli) (3,50 N/mm) sobre sustratos 3265B de las Especificaciones de Materiales Aeroespaciales (AMS) determinada en condiciones secas, tras la inmersión en JRF Tipo I durante 7 días, y tras la inmersión en una solución de un 3 % de NaCl de acuerdo con las especificaciones de ensayo AMS 3265B; una resistencia a la tracción de entre 300 libras por pulgada cuadrada (psi) (2068 kPa) y 400 psi (2758 kPa); una resistencia al desgarro superior a 50 libras por pulgada lineal (pli) (8,76 N/mm); un alargamiento entre un 250 % y un 300 %; y una dureza superior a 40 durómetro A. Estas y otras propiedades del sellador endurecido apropiado para aviación y aplicaciones aeroespaciales se divulgan en las especificaciones AMS 3265B, cuya totalidad se incorpora en el presente documento por referencia. También es deseable que, cuando estén endurecidas, las composiciones de la presente divulgación usadas en aviación y aplicaciones de aeronaves exhiban un hinchamiento en volumen no superior al 25 % tras la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y presión ambiental en JRF Tipo I. Otras propiedades, intervalos, y/o umbrales pueden ser apropiados para otras aplicaciones de selladores.

En determinadas realizaciones, por tanto, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes a los combustibles. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "resistente a los combustibles" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se endurece, puede proporcionar un producto endurecido, tal como un sellador, que exhibe un hinchamiento en volumen porcentual no superior a un 40 %, en algunos casos no superior a un 25 %, en algunos casos no superior a un 20 %, y en otros casos adicionales no superior a un 10 %, tras la inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiental en un fluido de referencia para reactores (JRF) de Tipo I de acuerdo con métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales) o la especificación AMS 3269 (Especificaciones de Materiales Aeroespaciales). El fluido de referencia para reactores JRF de Tipo I, que se emplea para la determinación de la resistencia a los combustibles, tiene la siguiente composición: tolueno: 28 ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 ± 1 % en volumen; isoctano: 38 ± 1 % en volumen; y disulfuro de di-terc-butilo 1 ± 0,005 % en volumen (véase la norma AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989, § 3.1.1 etc., disponible en la SAE (Sociedad de Ingenieros de Automoción)).

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas en el presente documento proporcionan un producto endurecido, tal como un sellador, que exhibe un alargamiento por tracción de al menos un 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 400 psi (2756 kPa) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 7.7.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto endurecido, tal como un sellador, que exhibe una resistencia a la cizalladura superpuesta superior a 200 psi (1379 kPa) tal como al menos 220 psi (1517 kPa), al menos 250 psi (1724 kPa) y, en algunos casos, al menos 400 psi (2756 kPa) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la SAE AS5127/1 párrafo 7.8.

En determinadas realizaciones, un sellador endurecido que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación cumple o supera los requisitos para los selladores aeroespaciales expuestos en la especificación AMS 3277.

Se divulgan también aberturas, tales como aberturas de vehículos aeroespaciales, selladas con las composiciones proporcionadas por la presente divulgación.

En determinadas realizaciones, un sellador endurecido proporcionado por la presente divulgación exhibe las siguientes propiedades cuando se ha endurecido 2 días a temperatura ambiente, 1 día a 140 °F (60 °C), y 1 día a 200 °F (93 °C): una dureza en seco de 49, una resistencia a la tracción de 428 psi (2951 kPa), y un alargamiento del 266 %; y tras 7 días en JRF de Tipo I, una dureza de 36, una resistencia a la tracción de 312 psi (2151 kPa), y un alargamiento de 247 %.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación exhiben una dureza Shore A (tras un endurecimiento de 7 días) superior a 10, superior a 20, superior a 30 y, en determinadas realizaciones, superior a 40; una resistencia a la tracción superior a 10 psi (69 kPa), superior a 100 psi (689 kPa), superior a 200 psi (1379 kPa) y, en determinadas realizaciones, superior a 500 psi (3447 kPa); y un alargamiento superior al 100 %, superior al 200 %, superior al 500 % y, en determinadas realizaciones, superior al 1000 %; y un hinchamiento tras exposición a JRF Tipo I (7 días) inferior al 20 %.

Los selladores endurecidos preparados a partir de polímeros que contienen bis(sulfonil)alcohol y que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación exhiben una resistencia a la tracción potenciada y una adhesión a superficies metálicas potenciada. Los bis(sulfonil)alcoholes pueden servir como ligandos polidentados en quelatos metálicos. Se cree que una quelación similar se produce con metales expuestos tales como el aluminio el cual potencia la unión de los polímeros que contienen bis(sulfonil)alcohol y que contienen azufre a las superficies

metálicas.

### Ejemplos

5 Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación son ilustradas adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos, los cuales describen la síntesis, las propiedades, y los usos de determinados polímeros que contienen azufre, aductos aceptores de Michael, y composiciones que comprenden polímeros que contienen azufre, aductos aceptores de Michael, y aceptores de Michael. Será evidente para los expertos en la materia que se pueden practicar numerosas modificaciones, tanto en los materiales como en los métodos, sin apartarse del alcance de la divulgación.

#### Ejemplo 1

##### Síntesis de un polímero politioéter terminado en tiol

15 En un reactor de 50 galones (189 l), se mezclaron 128 lb (58,0 kg) de dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) y 173 lb (78,5 kg) de dimercaptodioxaoctano (DMDO) con 6 lb (2,72 kg) de cianurato de trialilo (TAC) y se calentó hasta 77 °C. A la mezcla de reacción calentada se añadieron 0,2 lb (0,091 kg) de un catalizador de radicales libres de azobisnitrilo (Vazo® 67, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), DuPont). La reacción procedió sustancialmente hasta su finalización después de 24 horas para dar una resina terminada en tiol líquida que tiene un peso equivalente de mercaptano de 1,522.

#### Ejemplo 2

##### Síntesis de un polímero politioéter terminado en bis(sulfonil)alcohol

25 En un matraz de 2 litros, se cargaron 319,6 g del polímero del Ejemplo 1, 51,2 g de 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol, 420 g de acetona, 63 g de tolueno y 1,28 g de trietilamina. La mezcla se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente y los disolventes se eliminaron al vacío. El producto era un polímero politioéter terminado en bis(sulfonil)alcohol.

#### Ejemplo 3

##### Composición de sellador

35 Se dispusieron veintinueve con cuatro gramos (29,4 g) del polímero del Ejemplo 2, 22,8 g del polímero del Ejemplo 1 y 26,1 g de carbonato cálcico en un envase de plástico de 100 g. El contenido se mezcló en una mezcladora de alta velocidad durante 60 segundos a 2300 r.p.m. Se dejó endurecer una porción del material mezclado a temperatura ambiente durante cuatro días, seguido de un día a 160 °F (71,1 °C). La dureza del sellador endurecido era de 52 Shore A.

45 Una segunda porción del material mezclado se usó para fabricar una pieza para determinar la resistencia a la tracción y el alargamiento. La pieza se endureció a temperatura ambiente durante cuatro días, seguido de un día a 160 °F (71,1 °C). Tras el endurecido total, se midieron la resistencia a la tracción y el alargamiento de acuerdo con la norma ASTM D412. La pieza se sumergió adicionalmente en fluido de referencia para reactores de Tipo I durante 7 días a 140 °F (60 °C). Se midieron de nuevo la resistencia a la tracción y el alargamiento tras la inmersión. Asimismo, se midieron el hinchamiento en volumen y el aumento de peso de acuerdo con la norma SAE AS5127. Los resultados de estas mediciones se muestran en la Tabla 1.

50

Tabla 1

	Resistencia a la tracción (psi / kPa)	Alargamiento (%)	Hinchamiento en volumen (%)	Aumento de peso (%)
Antes de la inmersión	897 / (6185)	795	-	-
Después de la inmersión	403 / (2779)	775	15,5	2,31

Por último, cabe señalar que existen modos alternativos de implementar las realizaciones divulgadas en el presente documento. De acuerdo con esto, las presentes realizaciones se han de considerar ilustrativas y no restrictivas.

## REIVINDICACIONES

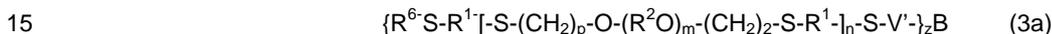
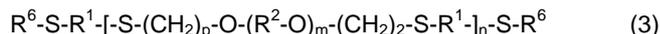
1. Un aducto aceptor de Michael que contiene azufre que comprende al menos dos grupos 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)-alcanol terminales.

5

2. El aducto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

A) cada uno de los al menos dos grupos 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol terminales son grupos 1-(etilensulfonil)-3-(vinilsulfonil)propan-2-ol; o

10 b) el aducto se selecciona entre un aducto aceptor de Michael politioéter de Fórmula (3), un aducto aceptor de Michael politioéter de Fórmula (3a), y una combinación de los mismos:



en las que:

20 cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{2-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-10}$ , heterocicloalcanodiilo  $C_{5-8}$  y  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , en donde:

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

r es un número entero de 2 a 10;

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

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

30 cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{1-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-14}$ ,

y

$-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$  en donde s, q, r,  $R^3$  y X son tal como se han definido para  $R^1$ ;

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

35 p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización  $B(-V)_z$  terminado en vinilo con valencia z en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y

40 cada V es un grupo que comprende un grupo reactivo con grupos tiol; y

cada -V'- procede de la reacción de -V con un tiol; y cada  $R^6$  es independientemente un radical que comprende un grupo 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol terminal; o

C) el aducto comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden:

45

(a) un polímero que contiene azufre; y

(b) un compuesto que tiene un grupo bis(sulfonil)alcanol terminal y un grupo que es reactivo con un grupo terminal del polímero que contiene azufre.

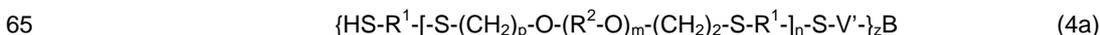
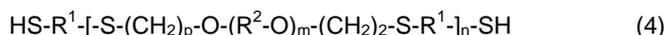
50 3. El aducto de acuerdo con la reivindicación 2B), en el que  $R^6$  tiene la estructura de Fórmula (2):



55 en la que cada  $R^{15}$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{1-3}$  y alcanodiilo  $C_{1-3}$  sustituido, en donde el uno o más grupos sustituyentes es -OH.

4. El aducto de acuerdo con la reivindicación 2C), en el que

60 - el polímero que contiene azufre comprende un politioéter terminado en tiol seleccionado entre un polímero politioéter terminado en tiol de Fórmula (4), un polímero politioéter terminado en tiol de Fórmula (4a), y una combinación de los mismos:



en las que:

cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{2-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-14}$ , heterocicloalcanodiilo  $C_{5-8}$ , y  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , en donde:

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

r es un número entero de 2 a 10;

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

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

cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{1-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-14}$  y  $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , en donde s, q, r,  $R^3$  y X son tal como se han definido para  $R^1$ ;

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización  $B(-V)_z$  terminado en vinilo con valencia z en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y

cada -V es un grupo que comprende un grupo terminal reactivo con grupos tiol; y

cada -V' procede de la reacción de -V con un tiol; o

- en el que el compuesto que tiene un grupo bis(sulfonil)alcohol terminal y un grupo que es reactivo con un grupo terminal del polímero que contiene azufre comprende 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol.

5. Una composición que comprende:

(a) un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael; y

(b) un bis(vinilsulfonil)alcohol.

6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5,

(i) en la que el bis(vinilsulfonil)alcohol es 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol; o

(ii) que comprende un poliepóxido; o

(iii) que comprende un polímero polisulfuro que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael.

7. Una composición que comprende:

(a) el aducto aceptor de Michael que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1; y

(b) un agente de endurecimiento que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael.

8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que

A) el agente de endurecimiento se selecciona entre un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael, un tiol monomérico, un politiol, una poliamina, una amina bloqueada y una combinación de cualquiera de los anteriores;

B) el agente de endurecimiento comprende un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael; o

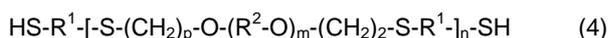
C) la composición que comprende un poliepóxido; o un aducto aceptor de Michael polisulfuro.

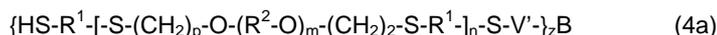
9. La composición de acuerdo con la reivindicación 8B), en la que el polímero que contiene azufre comprende

A) un politioéter; o

B) un polímero polisulfuro.

10. La composición de acuerdo con la reivindicación 9A), en la que el politioéter comprende un politioéter terminado en tiol seleccionado entre un polímero politioéter terminado en tiol de Fórmula (4), un polímero politioéter terminado en tiol de Fórmula (4a) y una combinación de los mismos:





en las que:

- 5 cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{2-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-14}$ , heterocicloalcanodiilo  $C_{5-8}$  y  $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , en donde:
- 10 s es un número entero de 2 a 6;  
 q es un número entero de 1 a 5;  
 r es un número entero de 2 a 10;  
 cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y  
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, y -NR-, en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
- 15 cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre alcanodiilo  $C_{1-10}$ , cicloalcanodiilo  $C_{6-8}$ , alcanocicloalcanodiilo  $C_{6-14}$  y  $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ , en donde s, q, r,  $R^3$  y X son tal como se han definido para  $R^1$ ;  
 m es un número entero de 0 a 50;  
 n es un número entero de 1 a 60;  
 p es un número entero de 2 a 6;
- 20 B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización  $B(-V)_z$  terminado en vinilo con valencia z en el que:
- z es un número entero de 3 a 6; y  
 cada V es un grupo que comprende un grupo terminal reactivo con grupos tiol; y
- 25 cada -V'- procede de la reacción de -V con un tiol.
11. Una composición que comprende:
- 30 (a) un aducto aceptor de Michael que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1;  
 (b) un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael; y  
 (c) un compuesto monomérico que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael.
- 35 12. Un aducto aceptor de Michael que contiene azufre terminado en hidroxilo, que comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden:
- (a) el aducto aceptor de Michael que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1; y  
 (b) un compuesto que tiene un grupo hidroxilo y un grupo que es reactivo con grupos aceptores de Michael.
- 40 13. Una composición que comprende:
- (a) el aducto que contiene azufre terminado en hidroxilo de acuerdo con la reivindicación 12; y  
 (b) un agente de endurecimiento poliisocianato.
- 45 14. Un aducto aceptor de Michael que contiene azufre terminado en amino, que comprende los productos de reacción de reactantes que comprenden:
- (a) el aducto aceptor de Michael que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1; y  
 (b) un compuesto que tiene un grupo amino y un grupo que es reactivo con grupos aceptores de Michael.
- 50 15. Una composición que comprende:
- (a) el aducto aceptor de Michael que contiene azufre terminado en amino de acuerdo con la reivindicación 14; y  
 (b) un agente de endurecimiento poliisocianato.
- 55