



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 676 797

(51) Int. CI.:

C08G 75/00 (2006.01) B05D 5/00 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01) C08G 75/02 (2006.01) C09J 181/00 C09J 181/02 C08L 63/04 C08L 81/00 (2006.01) C08L 81/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 06.03.2015 PCT/US2015/019118 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:
- (87) Fecha y número de publicación internacional: 11.09.2015 WO15134843
- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 06.03.2015 E 15710081 (9)
- 06.06.2018 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 3114155
 - (54) Título: Composiciones poliméricas que contienen azufre, curables por medio de adición de Michael y catalizadas por fosfina
 - (30) Prioridad:

07.03.2014 US 201414200630

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 24.07.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

ANDERSON, LAWRENCE G.; CAI, JUEXIAO; **BOWMAN, MARK P. y** LIN, RENHE

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

DESCRIPCIÓN

Composiciones poliméricas que contienen azufre, curables por medio de adición de Michael y catalizadas por fosfina

5 Campo

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

La presente divulgación se refiere a composiciones catalizadas por fosfina que contienen prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael y prepolímeros con terminación de tiol. Las composiciones catalizadas por fosfina experimentan curado a temperatura ambiente para proporcionar sellantes curados que exhiben propiedades aceptables para su uso en aplicaciones de sellantes aeroespaciales.

Antecedentes

Los sellantes útiles en aplicaciones aeroespaciales y otras aplicaciones deben cumplir los requisitos que se demandan de tipo mecánico, químico y ambiental. Los sellantes se pueden aplicar a diversas superficies que incluyen superficies metálicas, revestimientos de imprimación, revestimientos intermedios, revestimientos terminados y revestimientos curados. En sellantes tales como los descritos en la patente de Estados Unidos N.º 6.172.179, se usa un catalizador de amina para proporcionar un producto curado. Dichos sistemas normalmente experimentan curado en 2 horas a 12 horas y aunque exhiben una resistencia al combustible aceptable y resistencia térmica para muchas aplicaciones, resulta deseable un rendimiento mejorado del producto curado.

Con frecuencia, se usan químicas de curado de adición de Michael en los sistemas poliméricos basados en acrílico, como se divulga en la patente de Estados Unidos N.º 3.138.573, y se han adaptado para su uso en composiciones polisulfuro. La aplicación de químicas de curado por adición de Michael a polímeros que contienen azufre no solo tienen como resultado sellantes curado que tienen tasas de curado más rápidas y rendimiento mejorado que incluyen resistencia térmica y resistencia a combustibles mejoradas, sino también proporcionan un sellante con propiedades físicas mejoradas tales como estiramiento. El uso de químicas de curado por adición de Michael para composiciones prepoliméricas que contienen azufre útiles en la aplicación de sellantes aeroespaciales se divulga en la Solicitud de Estados Unidos N.º 13/529.237, presentada el 21 de junio de 2012.

Las composiciones divulgadas en la Solicitud de Estados Unidos N.º 13/529.237 emplean uno o más catalizadores de base tales como catalizadores de amina. En presencia de una base apropiada tal como 1,8-diazabicicloundec-7-eno (DBU), la reacción de adición de Michael-tio es rápida y el tiempo de curado es normalmente menor de 2 horas. Sin un catalizador de base apropiado, la reacción de adición de Michael entre, por ejemplo, un politioéter con terminación de tiol y un aceptor de Michael reacciona lentamente, proporcionar un período de caducidad, por ejemplo, que depende de la temperatura, de varios días a semanas. Los mecanismos de reacción para las reacciones de adición de Michael-tiol se divulgan por parte de Chan et al., *Macromolecules* 2010, 6381-6388.

En la práctica, se pueden proporcionar las composiciones anteriores como composiciones de dos partes en las que el prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol y un aceptor de Michael se proporcionan como componentes por separado, con el catalizador de amina en uno o ambos componentes, y se mezclan las dos partes de manera breve antes de su uso. Por ejemplo, si la amina catalítica es una amina terciaria, el catalizador de amina puede estar en uno o ambos componentes, y si el catalizador de amina es una amina primaria o secundaria, el catalizador de amina se puede incluir únicamente en el componente que contiene el prepolímero que contiene azufre con terminación de azufre-tiol. Alternativamente, el catalizador de base se puede proporcionar como un tercer componente, y el componente que contiene el prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol, el componente que contiene el aceptor de Michael y el componente que contiene el catalizador de base se pueden mezclar de forma breve antes de su uso. No obstante, una vez que se mezclan los componentes, la reacción de adición de Michael transcurre, y dependiendo al menos en parte de la temperatura y del tipo de catalizador de amina, el tiempo de trabajo queda limitado a menos de 2 horas. Además, una vez que la composición comienza a experimentar curado, existe escasa capacidad de controlar la velocidad de reacción para aprovechar las químicas complejas que tienen lugar después de aplicar el sellante a la superficie.

Las químicas de curado por adición de Michael catalizadas por medio de las bases apropiadas, tales como aminas primarias y secundarias, se usan en sellantes aeroespaciales. Por ejemplo, los prepolímeros con terminación de aceptor de Michael apropiados para su uso en aplicaciones de sellantes aeroespaciales se divulgan en la Solicitud de Estados Unidos que lleva por título "Michael Acceptor-Terminated Urethane-Containing Fuel Resistant Prepolymers y Compositions Thereof" por Keledjian, Ito y Lin presentada de forma concurrente con la presente solicitud, la Solicitud de Estados Unidos N.º 13/923.941, presentada el 21 de junio de 2013, y la Solicitud de Estados Unidos Nº. 14/065.499, presentada el 29 de octubre de 2013. Los prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptores de Michael tales como vinil sulfonas o maleimidas reaccionan de forma rápida con politioles a temperatura ambiente en presencia de catalizadores de amina primaria o secundaria.

Se sabe que las fosfinas terciarias catalizan reacciones de adición de Michael. El curado por adición de Michael de composiciones de revestimiento que usan catalizadores de fosfina se divulga, por ejemplo, en la Solicitud de Estados Unidos Nº. de Publicación 2010/0068393. Los catalizadores de fosfina proporcionan un curado rápido en

pocos segundos incluso a temperatura ambiente y, por tanto, pueden resultar útiles en aplicaciones de revestimiento por pulverización.

Sumario

5

Se divulgan composiciones catalizadas por fosfina que contienen polímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael que proporcionan sellantes curados que exhiben propiedades aceptables para su uso en aplicaciones de sellantes aeroespaciales, en las que el aceptor de Michael se define como un grupo alquenilo próximo a un grupo de extracción de electrones.

10

- En un primer aspecto, se divulgan composiciones que comprenden un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael; un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol; y un catalizador de fosfina.
- 15 En un segundo aspecto, se divulgan métodos de uso de la composición que comprende un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor; un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol; y un catalizador de fosfina, que comprenden aplicar la composición a un sustrato; y permitir que la composición experimente curado para proporcionar un sellante curado.

20 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que muestra la dureza (Shore A) de una composición que comprende un politioéter con terminación de di(vinilsulfonil)alcanol, una combinación de politioéteres con terminación de tiol y un 0,04 % en peso de trioctilfosfina durante el curado a temperatura ambiente.

25

35

Ahora se hace referencia a determinadas realizaciones de composiciones y métodos. No se pretende que las realizaciones divulgadas sean limitantes de las reivindicaciones. Al contrario, se pretende que las reivindicaciones abarquen todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

30 Descripción detallada

Un guión ("-") que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de unión covalente para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, el grupo químico -CONH₂ se encuentra unido covalentemente a otro resto químico a través de un átomo de carbono. En determinados casos, la expresión "-*" se usa para indicar el punto de unión.

"Alcanareno" hace referencia a un grupo de hidrocarburo que tiene uno o más grupos arilo y/o arendiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, en los que arilo, arendiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en la presente memoria. En determinadas realizaciones, cada grupo(s) arilo y/o arendiilo es(son) C₆₋₁₂, C₆₋₁₀, y en determinadas realizaciones, fenilo o bencenodiilo. En determinadas realizaciones, cada grupo(s) alquilo y/o alcanodiilo es C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃ y, en determinadas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo o etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones, el grupo alcanareno es alcanareno C₄₋₁₈, alcanareno C₄₋₁₆, alcanareno C₄₋₁₂, alcanareno C₄₋₈, alcanareno C₆₋₁₂, alcanareno C₆₋₁₀, v, en determinadas realizaciones, alcanareno C₆₋₉. Los ejemplos de grupos alcanareno incluyen difenil metano.

- "Alcanarenodiilo" hace referencia a un diradical de un grupo alcanareno. En determinadas realizaciones, el grupo alcanarenodiilo es un grupo alcanarenodiilo C_{4-18} , alcanarenodiilo C_{4-18} , alcanarenodiilo C_{4-19} , alcanarenodiilo C_{4-19} , alcanarenodiilo C_{6-19} , alcanarenodiilo C_{6-19} , un determinadas realizaciones, alcanarenodiilo C_{6-9} . Los ejemplos de grupos alcanarenodiilo incluyen difenil-metan-4,4'-diilo.
- "Alcanodiilo" hace referencia a un diradical de un grupo hidrocarburo acíclico, de cadena lineal o ramificada, saturado que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C₁₋₁₈), de 1 a 14 átomos de carbono (C₁₋₁₄), de 1 a 6 átomos de carbono (C₁₋₆), de 1 a 4 átomos de carbono (C₁₋₃). Se apreciará que el alcanodiilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el alcanodiilo es un alcanodiilo C₂₋₁₄, alcanodiilo C₂₋₁₀, alcanodiilo C₂₋₈, alcanodiilo C₂₋₆, alcanodiilo C₂₋₄, y en determinadas realizaciones, alcanodiilo C₂₋₃. Los ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metano-diilo (-CH-2), etano-1,2-diilo (-CH₂-CH₂-), propano-1,3-diilo e iso-propano-1,2-diilo (por ejemplo, -CH₂CH₂CH₂- y -CH(CH₃)CH₂-), butano-1,4-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), pentano-1,5-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), hexano-1,6-diilo (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), 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 cicloalcanodiilo y/o cicloalquilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, en los que cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en la presente memoria. En determinadas realizaciones, cada grupo(s) cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo es C₃₋₆, C₅₋₆, y en determinadas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En determinadas realizaciones, cada grupo(s) alquilo y/o alcanodiilo es C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃, y en determinadas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo, o etano-1,2-diilo.
 En determinadas realizaciones, el grupo alcanociclohexano es alcanocicloalcano C₄₋₁₈, alcanocicloalcano C₄₋₁₀, y en determinadas

realizaciones alcanocicloalcano C_{4-9} . Los ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

- "Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un diradical de un grupo alcanocicloalcano. En determinadas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiilo es un alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} , alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} , alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-12} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , y en determinadas realizaciones, alcanocicloalcanodiilo C_{6-9} . Los ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexan-1,5-diilo y ciclohexilmetan-4,4'-diilo.
- "Alquenilo" hace referencia a un grupo que tiene la estructura -CR=CR₂ en la que el grupo alquenilo es un grupo terminal y está unido a una molécula grande. En dichas realizaciones, cada R puede estar seleccionado entre, por ejemplo, hidrógeno y alquilo C₁₋₁₃. En determinadas realizaciones, cada R es hidrógeno y un grupo alquenilo tiene la estructura -CH=CH₂.
- "Alcoxi" hace referencia a un grupo -OH en el que R es alquilo como se ha definido en la presente memoria. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. En determinadas realizaciones, el grupo alcoxi es alcoxi C₁₋₈, alcoxi C₁₋₆, alcoxi C₁₋₄ y en determinadas realizaciones alcoxi C₁₋₃.
- "Alquilo" hace referencia a un monoradical de un grupo hidrocarburo acíclico, de cadena lineal o ramificada, saturado 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 un alquilo C₁₋₆, alquilo C₁₋₄, y en determinadas realizaciones, alquilo C₁₋₃. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo y similares. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₁₋₆, alquilo C₁₋₄, y en determinadas realizaciones, alquilo C₁₋₃. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene al menos tres átomos de carbono.
- "Arilo" hace referencia a un radical de hidrocarburo aromático monovalente procedente de la retirada de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono individual de un sistema de anillo aromático parental. Arilo engloba anillos aromáticos carbocíclicos de 5 y 6 miembros, por ejemplo, benceno; sistemas de anillo bicíclicos en los que al menos 30 un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, naftaleno, indano y tetralina; y sistemas de anillo tricíclicos, en los que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, fluoreno. Arilo engloba sistemas de anillo múltiples que tienen al menos un anillo aromático carbocíclico condensado a al menos un anillo aromático carbocíclico, anillo cicloalquilo, o anillo heterocicloalquilo. Por ejemplo, arilo incluye anillos aromáticos carbocíclicos de 5 y 6 miembros condensados a un anillo heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros que contienen uno o más heteroátomos escogidos 35 entre N, O y S. Para dichos sistemas de anillo bicíclicos y condensados en los que únicamente uno de los anillos es un anillo aromático carbocíclico, el punto de unión puede ser en el anillo aromático carbocíclico o en el anillo heterocicloalquilo. Los ejemplos de grupos arilo incluyen grupos procedentes de aceantrileno, ancenaftileno, acefenantrileno, antraceno, azuleno, benceno, criseno, coroneno, fluorantreno, fluoreno, hexaceno, hexafeno, 40 hexaleno, as-indaceno, s-indaceno, indano, indeno, naftaleno, octaceno, octafeno, octaleno, ovaleno, penta-2,4dieno, pentanceno, pentaleno, pentaleno, perileno, fenaleno, fenantreno, piceno, pleiadeno, pireno, pirantreno, rubiceno, trifenileno, trinaftaleno y similares. En determinadas realizaciones, un grupo arilo puede tener de 6 a 20 átomos de carbono y en determinadas realizaciones, de 6 a 12 átomos de carbono. Arilo, no obstante, no engloba o se superpone en modo alguno con heteroarilo, definido por separado en la presente memoria. Además, un sistema 45 de anillo múltiple en el que uno o más anillos aromáticos carbocíclicos está condensados a un anillo aromático heterocicloalquilo, es heteroarilo, no arilo, como se define en la presente memoria. En determinadas realizaciones, un grupo arilo es fenilo.
- "Aralquilo" hace referencia a un radical alquilo acíclico en el que uno de los átomos de hidrógeno unido al átomo de carbono está sustituido por un grupo arilo. Ejemplos de grupos arialquilo incluyen bencilo, 2-feniletano-1-ilo, 2-fenileten-1-ilo, naftilmetilo, 2-naftiletan-1-ilo, 2-naftilen-1-ilo, naftobencilo, 1-naftofeniletan-1-ilo y similares. Cuando se desean grupos alquilo específicos, se usa la nomenclatura arilalcanilo, arilalquenilo o arilalquinilo. En determinadas realizaciones, un grupo arilalquilo es arilalquilo C₇₋₁₆, por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo o alquinilo del grupo arilaquilo es C₁₋₆ y el resto arilo es C₆₋₁₀. En determinadas realizaciones, un grupo arilalquilo es arilalquilo C₇₋₉, en el que el resto alquilo es alquilo C₁₋₃ y el resto arilo es fenilo. En determinadas realizaciones, un grupo arilalquilo es arilaquilo C₇₋₁₆, arilalquilo C₇₋₁₆, arilalquilo C₇₋₁₇, arilalquilo C₇₋₁₈, arilalquilo C₇₋₁₈, arilalquilo C₇₋₁₉, arilalquilo C₇₋₁₀, arilalquilo C₇₋₁₉, arilalquilo C₇₋₁₉, bencilo.
- "Cicloalcanodiilo" hace referencia a un grupo hidrocarburo policíclico o monocíclico saturado diradical. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalcanodiilo es cicloalcanodiilo C_{3-12} , cicloalcanodiilo C_{3-8} , cicloalcanodiilo C_{3-6} y en determinadas realizaciones, cicloalcanodiilo C_{5-6} . Los ejemplos de grupos cicloalcanodiilo incluyen ciclohexano-1,4-diilo, ciclohexano-1,3-diilo y ciclohexano-1,2-diilo.
- "Cicloalquilo" hace referencia a un grupo monoradical de hidrocarburo policíclico o monocíclico. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalquilo es cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₆, y en determinadas realizaciones, cicloalquilo C₅₋₆.

"Heteroalcanodiilo" hace referencia a un grupo alcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono están sustituidos por un heteroátomo, tal como N, O, S y P. En determinadas realizaciones de heteroalcanodiilo, el heteroátomo está seleccionado entre N y O.

"Heteroalcanarenodiilo" hace referencia a un grupo alcanarenodiilo en el que uno o más átomos de carbono están sustituidos por un heteroátomo, tal como N, O, S y P. En determinadas realizaciones de heteroalcanarendiilo, el heteroátomo está seleccionado entre N y O.

"Heterocicloalcanodiilo" hace referencia a un grupo cicloalcanodiilo en el que uno o más átomos de carbono están sustituidos por un heteroátomo, tal como N, O, S y P. En determinadas realizaciones de heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo está seleccionado entre N y O.

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

"Procedente de" hace referencia a un grupo funcional o resto que se ha creado siguiendo la reacción con otro grupo funcional reactivo o resto. Por ejemplo, el resto -CH₂-CH₂-S- puede proceder de la reacción de un grupo alquenilo, -C=CH₂ con un grupo tiol -SH. De forma similar, el resto -S- puede proceder de la reacción de -SH con un grupo que sea reactivo con los grupos tiol. En determinadas realizaciones, un grupo -R´- procede de la reacción del grupo -R con un grupo reactivo con R-. En determinadas realizaciones, un resto -R´ procede de la reacción de un compuesto R con un grupo reactivo.

El núcleo de un prepolímero que contiene azufre o aducto hace referencia al resto que forma el prepolímero que contiene azufre o aducto sin los grupos funcionales terminales o restos que comprenden un grupo funcional terminal. Por ejemplo, el núcleo del prepolímero que contiene azufre o aducto que tiene la estructura Rf-R-Rf en la que cada Rf representa un resto que comprende un grupo funcional terminal o un grupo funcional terminal, es -R-.

El núcleo de un diisocianato hace referencia al resto que forma el diisocianato sin los grupos isocianato. Por ejemplo, el núcleo de un diisocianato que tiene la estructura O=C=N-R-N=C=O viene representada por -R.

Un "aceptor de Michael" hace referencia a un alqueno activado, tal como un grupo alquenilo próximo a un grupo de extracción de electrones tal como, por ejemplo, una cetona, halo, carbonilo (-CO), nitro (-NO₂), nitrilo (-CN), alcoxicarbonilo (-COOR), fosfonato (-PO(OR)₂), trifluorometilo (-CF₃), sulfonilo (-SO₂-), trifluormetanosulfonilo (-SO₂CF₃) o p-toluensulfontilo (-SO₂-C₆H₄-CH₃). En determinadas realizaciones, el grupo aceptor de Michael está seleccionado entre una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldimina, un oxazaolidina y un arilato. En determinadas realizaciones, el aceptor de Michael o grupo aceptor de Michael no engloba acrilatos. Otros ejemplos de aceptores de Michael se divulgan en Mather et al., *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 487-531, e incluyen ésteres de acrilato, acrilonitrilo, acrilamidas, maleimidas, metacrilatos de alquilo, cianoacrilatos. Otros aceptores de Michael incluyen vinil cetonas, aldehídos α , β -insaturados, fosfonatos de vinilo, acrilonitrilo, vinil piridinas, determinados compuesto azo, β -ceto acetilenos y ésteres de acetileno. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael procede de una vinil sulfona y tiene la estructura de la Fórmula (I):

 $-S(O)_2-CR=CH_2 \tag{1}$

en la que R está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno, flúor y alquilo C₁₋₃. En determinadas realizaciones, R es hidrógeno. En determinadas realizaciones, el aceptor de Michael o grupo aceptor de Michael no engloba acrilatos. Un "compuesto aceptor de Michael" hace referencia a un compuesto que comprende al menos un aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, un compuesto aceptor de Michael es divinil sulfona, y un grupo aceptor de Michael es vinilsulfonil (-S(O)₂-CH=CH₂).

Un "compuesto aceptor de Michael" hace referencia a un compuesto que comprende al menos un grupo de aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, el compuesto aceptor de Michael es divinil sulfona, y un grupo aceptor de Michael es vinilsulfonilo, por ejemplo, -S(O)2-CH=CH₂. Otros ejemplos de aceptores de Michael se divulgan en Mather et al., Prog. Polym. Sci., 2006, 31, 487-531, e incluyen ésteres de acrilato, acrilonitrilo, acrilamidas, maleimidas, metacrilatos de alquilo, cianoacrilatos. Los tipos de compuestos que funcionan como aceptores de Michael incluyen vinil cetonas, quinonas, nitroalquenos, acrilonitrilo, acrilatos, metacrilatos, cianoacrilatos, acrilamidas, maleimidas, vinilfosfonato de dialquilo y vinilsulfonas. Otros aceptores de Michael incluyen vinil cetonas, aldehídos α,β -insaturados, fosfonatos de vinilo, acrilonitrilo, vinil piridinas, determinados compuestos azo, β -ceto acetilenos y éteres de acetileno. En determinadas realizaciones, un compuesto de aceptor de Michael es divinil sulfona, y un grupo aceptor de Michael es vinilsulfonilo, es decir, -S(O)₂-CH=CH₂. En determinadas realizaciones, un compuesto aceptor de Michael es bis(vinilsulfonil)alcanol y un grupo aceptor de Michael es 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)-alcanol, es decir, -CH₂-CH₂-S(O)₂-R¹⁰-CH(-OH)-R¹⁰-S(O)₂-CH=CH₂, y en determinadas realizaciones, 1-(etilensulfonil))-propan-2-ol (-CH₂-CH₂-S(O)₂-CH₂-CH(-OH)-CH₂-S(O)₂-CH=CH₂).

Los compuestos de aceptor de Michael que tienen más de un grupo aceptor de Michael también se conocen bien. Los ejemplos incluyen diacrilatos tales como diacrilato de etilen glicol y diacrilato de dietilen glicol, dimetacrilatos tales como metacrilato de etilen glicol y metacrilato de dietilen glicol, bismaleimidas tales como N,N'-(1,3-fenilen)dimaleimida y 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen)bismaleimida, vinilsulfonas tales como divinilsulfona y 1,3-

bis(vinilsulfonil)-2-propanol, etc. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael es un divinil sulfonilo que tiene la estructura de la Fórmula (2a) o Fórmula (2b):

$$-CH_2-CH_2-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-CH=CH_2$$
 (2a)

$$-CH_2-CH_2-S(O)_2-CH_2-CH(-OH)-CH_2-S(O)_2-CH=CH_2$$
 (2b)

en las que cada R^{10} está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo $C_{1\text{-}3\text{-}}$

Un "ligando metálico" hace referencia a un ión o molécula que se une a un átomo metálico y potencialmente a otras formas para formar un complejo de coordinación. La unión entre el metal y los átomos generalmente implica la donación de uno o más pares de electrones al metal y la naturaleza de la unión puede ser covalente o iónica. Los ligandos metálicos proporcionados por medio de la presente divulgación son capaces de formar complejos de coordinación para superficies aeroespaciales tales como superficies de aluminio y titanio, que se puede oxidar. En el caso de superficies oxidadas, un ligando metálico puede formar un complejo de coordinación con metales tales como Al(III) y átomos de oxígeno. El complejo de coordinación puede mejorar la adhesión de un revestimiento o sellante al metal o a la superficie del metal oxidado.

Los ligandos metálicos pueden incorporarse a la cadena principal de un prepolímero. Dichos ligandos metálicos reactivos pueden ser comercialmente disponibles o se pueden derivatizar para incluir grupos sustituyentes reactivos apropiados usando métodos conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos de prepolímeros que contienen azufre que incorporan ligandos metálicos se divulgan en la Solicitud de Estados Unidos Nº. 13/923.903, presentada el 21 de junio de 2013, y en la Solicitud de Estados Unidos N.º 14/065.554 presentada el 29 de octubre de 2013.

Las hidroxipiridinonas comprenden grupos tales como 3-hidroxi-4-piridinona y 3-hidroxi-2-piridinona que tienen la estructura de la Fórmula (3a) o Fórmula (3b), respectivamente:

en las que R es un grupo orgánico tal como un grupo alquilo. Un ligando metálico procedente de una hidroxipiridinona comprende un grupo hidroxipiridinona y uno o más grupos funcionales reactivos tales como grupos tiol terminales.

Un "grupo acetilacetonato" hace referencia a un grupo que tiene la estructura:

35

40

30

5

10

15

20

25

En determinadas realizaciones, un acetilacetona hace referencia a un agente quelante metálico que comprende un ligando de acetilacetonato y uno o más grupos funcionales reactivos. En determinadas realizaciones, el uno más grupos funcionales reactivos pueden ser reactivos con un grupo tiol tal como un grupo epoxi, un grupo alquenilo, un grupo aceptor de Michael, o un grupo que comprende un carbono saturado que porta un grupo saliente que se adaptan bien para sustitución nucleófila tal como, por ejemplo, -Cl, -Br, -I, -OSO₂CH₃ (mesilato), -OSO₃,-C₆H₄-CH₃ (tosilato), etc.

"Quinonas" hace referencia a compuestos que tienen una estructura de diona cíclica conjugada procedente de compuestos aromáticos por medio de conversión de un número par de grupos -CH= en grupos -C(=O)- con

cualquier re-organización necesaria de los dobles enlaces. Los ejemplos de quinonas incluyen 1,2-benzoquinona, 1,4-benzoquinona, 1,4-naftaloquinona y 9,10-antraquinona. Los grupos quinona pueden ser ligandos metálicos.

Una "maleimida" hace referencia a un compuesto que tiene un grupo maleimida:

5

10

Una bismaleimida hace referencia a un compuesto que tiene dos grupos maleimida, en el que los dos grupos maleimida están unidos por medio de átomos de nitrógeno por medio de enlazador. Los prepolímeros que contienen azufre con terminación de maleimida se divulgan en la Solicitud de Estados Unidos Nº. 14/065.499, presentada el 29 de octubre de 2013, que se incorpora por referencia en su totalidad.

Un resto de bismaleimida terminal hace referencia a un resto que tiene un grupo maleimida terminal. En determinadas realizaciones, un grupo de maleimida terminal procede de una bismaleimida, tal como un compuesto que tiene la estructura de la Fórmula (4a):

(4a)

(4b)

15

en la que R¹⁵ es un resto orgánico divalente, y el grupo terminal tiene la estructura de la Fórmula (4b):

20

y se denomina en la presente memoria grupo 1-(4-(4-(3-il-2,5-dioxopirrolidin-1-il)bencil)fenil)-1H-pirrol-2,5-diona. En determinadas realizaciones, el grupo maleimida terminal procede de 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen)bismaleimida de Fórmula (5a), también denominado 1,1'-(metilenbis(4,1-fenilen)bis(1H-pirrol-2,5-diona) y el grupo terminal tiene la estructura de la Fórmula (5b):

25

En determinadas realizaciones, un grupo maleimida comprende un grupo 1-(4-(4-(3-il-2,5-dioxopirrolidin-1-il)bencil)fenil)-1H-pirrol-2,5-diona. En determinadas realizaciones, cada uno de los grupo maleimida terminales puede ser igual y en determinadas realizaciones, al menos parte de los grupos maleimida terminales son diferentes.

Otros ejemplos de compuestos que tienen dos o más grupos maleimida incluyen etilenbismaleimida; 1,6bismaleimidohexano; 2,4-dimaleimidotolueno, N,N'-1,3-fenilendimaleimida; 1,4-bis(maleimido)butano trimetilanbismaleimida; p,p'-dimaleimidodifenilmetano; pentametilenbismaleimio 1H-pirrol-2,5-diona; 1,1'-(1,8octanodiil)bis-, 1H-pirrol-2,5-diona, 1,1'-(1,7-heptanodiil)bis-4,4'-ditiobis(fenilmaleimida); metilenbis(Ncarbamilmaleimida), 1,9-bis(maleimido)nonano; 1,1'-decan-1,10-diilbis(1H-pirrol-2,5-diona); O-fenilen dimaleimida, bis(N-maleimidometil)éter: 1,5-bis(maleimido)-2-metil-pentano; N,N'-1,4-fenilendimaleimida; 1,1'-(2-metil-1,3fenilen)bis(1H-pirrol-2,5-diona); resina Kerimid 601; tetraquis(N-2-aminoetilmaleimida); 1-(2,5-dimetilfenil)pirrol-2,5diona; SureCN331305, SureCN349749; o 1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(1H-pirrol-2,5-diona).

15

20

30

40

45

10

5

Un "bis(sulfonil)alcanol" hace referencia a un compuesto de fórmula general R^8 -S(O)₂- R^{10} -CH(-OH)- R^{10} -S(O)₂- R^8 en la que cada R^8 es un resto que tiene un grupo funcional reactivo; y cada R^{10} está seleccionado de manera independiente entre alcano- C_{1-3} -diilo. En determinadas realizaciones, cada R^8 comprende un grupo terminal reactivo con un grupo tiol tal como, por ejemplo, un grupo alquenilo, un grupo epoxi, un grupo aceptor de Michael o un grupo que comprende un carbono que porta un grupo saliente que se adapta bien a la sustitución nucleófila tal como, por ejemplo, -Cl, -Br, -l, -OSO₂CH₃ (mesilato), -OSO₃,-C₆H₄-CH₃ (tosilato), etc. En determinadas realizaciones, el bis(sulfonil)alcanol puede ser un bis(vinilsulfonil)alcanol que comprende grupos alquenilo terminales. En determinadas realizaciones un bis(sulfonil)alcanol puede ser un bis(vinilsulfonil)alcanol en el que R^8 comprende un grupo alquenil terminal, tal como un compuesto de fórmula CH_2 =CH-S(O)₂- R^{10} -CH(-OH)- R^{10} -S(O₂)-CH=CH₂. En determinadas realizaciones, un bis(vinilsulfonil)alcanol es 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol. En determinadas realizaciones, se puede preparar un compuesto que contiene un bis(sulfonil)alcanol por medio de reacción de un bis(vinilsulfonil)alcanol con un compuesto que tiene un grupo funcional terminal reactivo y un grupo terminal reactivo con grupos alquenilo terminales del bis(vinilsulfonil)alcanol puede tener la estructura R^8 -CH₂-CH₂-S(O)₂- R^{10} -CH(-OH)- R^{10} -S(O)₂-CH₂-CH₂-R⁸, en la que R^8 es un resto procedente de la reacción del compuesto con los grupo alquenilo terminales del bis(vinilsulfonil)alcanol.

Tal y como se usa en la presente memoria, "polímero" hace referencia a oligómeros, homopolímeros y copolímeros, que puede estar curados o no curados. A menos que se afirme lo contrario, los pesos moleculares son pesos moleculares medios expresados en número para los materiales poliméricos iniciados como "Mn" tal y como se determina, por ejemplo, por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando un patrón de poliestireno de forma reconocida en la técnica. A menos que se especifique lo contrario, los pesos moleculares son pesos moleculares medios expresados en número para materiales poliméricos expresados como "Mn" como se puede determinar, por ejemplo, por medio de cromatografía de permeabilidad de gel, usando un patrón de poliestireno de forma reconocida en la técnica.

"Prepolímeros" hace referencia a polímeros antes del curado. En general, los prepolímeros proporcionados por medio de la presente divulgación son líquidos a temperatura ambiente. "Aductos" puede hacer referencia a prepolímeros que están funcionalizados con un grupo terminal reactivo; no obstante, los prepolímeros también pueden contener grupos funcionales terminales. De este modo, los términos prepolímero y aducto se usan de forma intercambiable. El término aducto, con frecuencia, se usa para hacer referencia a un prepolímero que es un

intermedio en la secuencia de reacción usada para preparar el prepolímero.

"Polietioéter" hace referencia a un compuesto que contiene al menos dos enlaces de tioéter, es decir, grupos "-CR₂-S-CR₂". Además de los al menos dos grupos tioéter, los politioéteres proporcionados por medio de la presente divulgación pueden comprender al menos dos grupos cetal y/o acetal, formales, por ejemplo, al menos dos grupos -O-CR₂-O-, en los que cada R está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido. En determinadas realizaciones, dichos compuestos son prepolímeros o aductos. Los politioéteres apropiados se divulgan, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 6.172.179.

"Sustituido" hace referencia a un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno están sustituidos cada uno de forma independiente con el mismo(s) sustituyente(s) o con sustituyente(s) diferente(s). En determinadas realizaciones, un sustituyente está seleccionado entre halógeno, $-S(O)_2OH$, $-S(O)_2$, -SH, -SR en la que R es alquilo C_{1-6} , -COOH, $-NO_2$, $-NR_2$ en la que cada R está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-3} , -CN, -C=O, alquilo C_{1-6} , $-CF_3$, -OH, fenilo, heteroalquilo C_{2-6} , heteroarilo C_{5-6} , alcoxi C_{1-6} y -COR en la que R es alquilo C_{1-6} . En determinadas realizaciones, un sustituyente se escoge entre -OH, $-NH_2$ y alquilo C_{1-3} .

Ahora se hace referencia a determinadas realizaciones de composiciones que comprenden prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael, prepolímeros que contienen azufre con terminación de tiol y catalizadores de fosfina y métodos de uso de dichas composiciones. No se pretende que las realizaciones divulgadas sean limitantes de las reivindicaciones. Al contrario, se pretende que las reivindicaciones abarquen todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

Las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación incluyen un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael, un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol y un catalizador de fosfina. En determinadas realizaciones, el catalizador de fosfina comprende un catalizador de fosfina de liberación controlada. El compuesto que tiene al menos dos grupos terminales reactivos con grupos de aceptor de Michael comprende un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol tal como un prepolímero de politioéter con terminación de tiol. El compuesto que tiene al menos dos grupos de aceptor de Michael comprende un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael tal como un prepolímero de politioéter con terminación de aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, al menos uno de los compuestos terminados con grupos reactivos con grupos de aceptor de Michael y el compuesto que tiene al menos dos grupos de aceptor de Michael, comprenden un prepolímero de politioéter.

Se pueden emplear las químicas de adición de Michael en diversas formas para proporcionar composiciones aptas para curado. Por ejemplo, una composición apta para curado proporcionada por medio de la presente divulgación puede comprender (a) un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol y un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael; (b) un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol, un politiol de bajo peso molecular y un prepolímero que contiene azufre con terminación de Michael, o (c) un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol, un prepolímero que contiene azufre de aceptor de Michael y un compuesto de bajo peso molecular que tiene al menos dos grupos de aceptor de Michael; y (d) un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol, un politiol de bajo peso molecular, un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael y un compuesto de bajo peso molecular que tiene al menos dos grupos de aceptor de Michael.

Los prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael y los prepolímeros que contienen azufre con terminación de tiol pueden proceder de politioéteres, polisulfuro, poilformales que contienen azufre, o combinaciones de cualquiera de los anteriores.

En determinadas realizaciones, los politioles de bajo peso molecular y los compuestos de aceptor de Michael de bajo peso molecular tienen un peso molecular menor de 4000 Dalton, y en determinadas realizaciones, menor de 1.000 Dalton.

Los prepolímeros que contienen azufre con terminación de tiol apropiados incluyen politioéteres con terminación de tiol, polisulfuros con terminación de tiol, poliformales que contienen azufre con terminación de tiol y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

En determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol comprende un politioéter con terminación de tio que comprende una cadena principal que comprende la estructura de Fórmula (6):

$$-R^{1}-[-S-(CH_{2})_{2}-O-[-R^{2}-O-]_{m}-(CH_{2})_{2}-S-R^{1}]_{n}-$$
(6)

en la que,

65

10

15

20

35

40

45

50

cada R^1 está seleccionado de forma independiente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , un grupo heterocíclico, un - $[(-CH_{3-})_p-X-]_{q^-}(CHR^3)_{r^-}$, en la que cada R^3 está seleccionado entre hidrógeno y metilo;

cada R^2 está seleccionado de forma independiente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , un grupo heterocíclico y un grupo -[$(CH_2-)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$;

cada X está seleccionado de forma independiente entre O, S, -NH- y -N(CH₃)-;

m varía de 0 a 50;

5

10

20

35

40

45

55

n es un número entero que varía de 1 a 60;

p es un número entero que varía de 2 a 6;

q es un número entero que varía de 1 a 5; y

r es un número entero que varía de 2 a 10.

En determinadas realizaciones de un prepolímero de Fórmula (6), R¹ es -[(-CHR³)_s-X-]_q-(CHR³)_r, en la que cada X está seleccionado de forma independiente entre -O- y -S-. En determinadas realizaciones en las que R¹ es -[(-CHR³)_s-X-]_q-(CHR³)_r, cada X es -O- y en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

En determinadas realizaciones de un prepolímero de Fórmula (6), R^1 es -[(- CH_2)_s-X-]_q-(CH_2)_r-, cada X es -O- y en determinadas realizaciones X es -S-.

En determinadas realizaciones, R^1 en la Fórmula (6) es -[(- CH_2 -) $_p$ -X-] $_q$ -(CH_2) $_r$, en la que p es 2, X es O, q es 2, r es 2, R^2 es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (6), cada R¹ procede de dimercaptodioxaoctano (DMDO) y en determinadas realizaciones, cada R¹ procede de dimercaptodietilsulfuro (DMDS).

En determinadas realizaciones de la Fórmula (6), cada m es de forma independiente un número entero de 1 a 3. En determinadas realizaciones, cada m es el mismo y es 1, 2 y en determinadas realizaciones 3.

30 En determinadas realizaciones de Fórmula (6), n es un número entero de 1 a 30, un número entero de 1 a 20, un número entero de 1 a 10, y en determinadas realizaciones, un número entero de 1 a 5. Además, en determinadas realizaciones, n puede ser un número entero de 1 a 60.

En determinadas realizaciones de Fórmula (6), cada p está seleccionado de forma independiente entre 2, 3, 4, 5 y 6. En determinadas realizaciones, cada p es el mismo y es 2, 3, 4, 5 o 6.

En determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol comprende un prepolímero de politioéter con terminación de tiol. Los ejemplos de prepolímeros de politioéter con terminación de tiol se divulgan, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos Nº. 6.172.179. En determinadas realizaciones, el aducto de politioéter con funcionalidad de tiol comprende Permapol® P3.1E, disponible en PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

En determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol comprende un prepolímero de politioéter con terminación de tiol seleccionado entre un prepolímero de politioéter con terminación de tiol de Fórmula (7a), un prepolímero de politioéter con terminación de tiol de Fórmula (7b) y una combinación de:

$$HS-R^{1}-[-S-(CH_{2})_{p}-O-(R^{2}-O)_{m}-(CH_{2})_{2}-S-R^{1}-]_{n}-SH$$
 (7a)

en la que

50

cada R^1 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} , y -[(CHR³-)_s-X-]_q-(-CHR³-)_r-, en la 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 R³ está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno y metilo; y

cada X está seleccionado de forma independiente entre -O-, -Š-, -NH- y -N(-CH₃)-;

cada R^2 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y -[(CHR³-)_s-X-]_q-(-CHR³-)_r-, en la que s, q, r, R³ y X son como se ha definido para R¹; m es un primero entero de 0 a 50;

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 B(-V)<sub>z</sub> de polifuncionalización z-valente en la que, z es un número entero de 3 a 6; y cada V es un resto que comprende un grupo reactivo terminal con un tiol; v
```

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

10

50

55

60

5

En determinadas realizaciones, la Fórmula (7a) y la Fórmula (7b), R^1 es -[(- CH_2 -) $_p$ -X-] $_q$ -(CH_2) $_r$ -, en la que p es 2, X es -O-, q es 2, r es 2, R^2 es etanodiilo, m es 2, y n es 9.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (7a) y la Fórmula (7b), R^1 está seleccionado entre alcanodiilo C_{2-6} y -[(-15 CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-.

En determinadas realizaciones de Fórmula (7a) y Fórmula (7b), R1 es -[(-CHR³)_s-X-]_q-(CHR³)_r-, y en determinadas realizaciones X es -O- y en determinadas realizaciones, X es -S-.

20 En determinadas realizaciones de Fórmula (7a) y Fórmula (7b), en la que R¹ es -[(-CHR³)_s-X-]_q-(CHR³)_r-, p es 2, r es 2, q es 1, 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 Fórmula (7a) y Fórmula (7b), en las que R1 es -[(-CHR³)_s-X-]_q-(CHR³)_r-, cada R³ es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, al menos un R³ es metilo.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (7a) y la Fórmula (7b), cada R¹ es el mismo, y en determinadas realizaciones, al menos un R¹ es diferente.

Se pueden usar diversos métodos para preparar los politioéteres con terminación de tiol de Fórmula (7a) y Fórmula (7b). Los ejemplos de politioéteres con terminación de tiol apropiados, y métodos para su producción, se describen en la patente de Estados Unidos Nº. 6.172.179 en la columna 2, renglón 29 a columna 4, renglón 22; columna 6, renglón 39 a columna 10, renglón 50; y columna 11, renglones 65 a columna 12, renglón 22. Dichos politioéteres con terminación de tiol pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos terminales de tiol, o polifuncionales, es decir, polímeros ramificados que tienen tres o más grupos tiol ramificados. Los politioéteres con terminación de tiol apropiados se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, como Permapol® P3.1E, de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

Un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol puede comprender una mezcla de prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol diferente y el prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol puede tener la misma funcionalidad o una funcionalidad diferente. En determinadas realizaciones, el prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol tiene una funcionalidad media de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3, y en determinadas realizaciones, de 2,05 a 2,5. Por ejemplo, el prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol puede estar seleccionado entre un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol difuncional, un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol trifuncional y una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, el politioéter con terminación de tiol se puede preparar haciendo reaccionar un politiol y un dieno, tal como un éter divinílico, y las cantidades respectivas de los reaccionantes usados para preparar el politioéter con terminación de tiol se escogen para dar lugar a los grupos terminales de tiol. De este modo, en algunos casos (n o >n, tal como n+1) moles de un politiol, tal como un ditiol o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes y de 0,05 moles a 1 mol, tal como de 0,1 moles a 0,8 moles, de un agente de polifuncionalización se pueden hacer reaccionar con (n) moles de un dieno, tal como éter divinílico, o una mezcla de al menos dos dienos diferentes, tales como éter divinílico. En determinadas realizaciones, un agente de polifuncionalización está presente en la mezcla de reacción en una cantidad suficiente para proporcionar un prepolímero de politioéter con terminación de tiol que tiene una funcionalidad media de 2,05 a 3, tal como de 2,1 a 2,8.

La reacción usada para preparar el politioéter con terminación de tiol puede estar catalizada por un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres apropiados incluyen compuestos azo, por ejemplo, compuestos de azobisnitrilo tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoílo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos, tales como agua oxigenada. La reacción también se puede llevar a cabo mediante irradiación con luz ultravioleta, ya sea con o sin un fotosensbilizador/iniciador de radicales. Los métodos de catálisis iónica, que usan bases inorgánicas u orgánicas, por ejemplo trietilamina, también se pueden usar.

65 Los prepolímeros de politioéteres con terminación de tiol apropiados se pueden producir por medio de reacción de un éter divinílico o mezclas de éteres divinílicos con un exceso de tiol o mezclas de ditioles. De este modo, en

determinadas realizaciones, un politioéter con terminación de tiol comprende el producto de reacción de los reaccionantes que comprenden:

(a) un ditiol de Fórmula (8):

5

HS-R1-SH (8)

en la que

10 $R^{1}\quad est\acute{a}\quad seleccionado\quad entre\quad alcanodiilo\quad C_{2\text{-}6},\quad cicloalcanodiilo\quad C_{6\text{-}8},\quad alcanocicloalcanodiilo\quad C_{6\text{-}10},\quad cicloalcanodiilo\quad C_{6\text{$ heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y -[-(CHR³)s-X-]q-(CHR³)r-; en la que,

cada R3 está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno y metilo;

cada X está seleccionado de forma independiente entre -O-, -S-, -NH- y -N(-CH₃)-;

s es un número entero de 2 a 6:

q es un número entero de 1 a 5; y 15

r es un número entero de 2 a 10; y

(b) un éter divinílico de Fórmula (9):

20

CH₂=CH-O-[R²-O-]_m-CH=CH₂ (9)

en la que,

cada R^2 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y -[(-CH₃-)_s-X-]_q-(-CHR³-)_r-, en la que s, q, r, R^3 y X son como se ha 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.

30

25

Y, en determinadas realizaciones, los reaccionantes pueden comprender (c) un compuesto polifuncional tal como un compuesto polifuncional B(-V)z, en la que B, -V y z son como se ha definido en la presente memoria.

En determinadas realizaciones, los ditioles apropiados para su uso en la preparación de los politioéteres con 35 terminación de tiol incluyen los de Fórmula (8), otros ditioles divulgados en la presente memoria, o combinaciones de cualquiera de los ditioles divulgados en la presente memoria. En determinadas realizaciones, un ditiol tiene la estructura de Fórmula (8):

$$HS-R^1-SH$$
 (8)

40

en la que

está seleccionado entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C_{6-8} alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y -[-(CHR³)_s-X-]_q-(CHR³)_r; en la que,

45

cada R³ está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno y metilo;

cada X está seleccionado de forma independiente entre -O-, -S-, -NH- y -N(-CH₃)-;

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 (8), R1 es

$$-[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-.$$

55

50

En determinadas realizaciones de un ditiol de Fórmula (8), X está seleccionado entre -O-, -S- y, de este modo, -[- $(CHR^3)_s-X-]_{q^-}(CHR^3)_{r^-}$ de la Fórmula (8) es -[- $(CHR^3-)_s-O-]_{q^-}(CHR^3)_{r^-}$ o -[- $(CHR^3-)_s-S-]_{q^-}(CHR^3)_{r^-}$. En determinadas realizaciones, p y r son iguales, tal como el caso en el que p y r son ambos dos.

En determinadas realizaciones de un ditiol de Fórmula (8), R¹ está seleccionado entre alcanodiilo C2-6 y -[-(CHR³)s-X-60 $]_{q}$ -(CHR³)_r-.

En determinadas realizaciones de un ditiol de Fórmula (8), R1 es -[-(CHR3)s-X-]q-(CHR3)r, y en determinadas realizaciones X es -O-, y en determinadas realizaciones, X es -S-.

65

En determinadas realizaciones en las que R¹ es -[-(CHR³)_s-X-]_o-(CHR³)_r-, s es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; en

determinadas realizaciones, en las que s es 2, q es 2, r es 2, y X es -O-; y en determinadas realizaciones, s es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-.

En determinadas realizaciones en las que R¹ es -[-(CHR³)_s-X-]_q-(CHR³)_r-, cada R³ es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, al menos un R³ es metilo.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (8), cada R¹ procede de dimercaptodioxaoctano (DMDO) y en determinadas realizaciones, cada R¹ procede de dimercaptodietilsulfuro (DMDS).

10 En determinadas realizaciones de la Fórmula (8), cada m es de forma independiente un número entero de 1 a 3. En determinadas realizaciones, cada m es el mismo y es, 1, 2 y en determinadas realizaciones, 3.

15

40

45

60

65

En determinadas realizaciones de la Fórmula (8), n es un número entero de 1 a 30, un número entero de 1 a 20, un número entero de 1 a 10, y en determinadas realizaciones, un número entero de 1 a 5. Además, en determinadas realizaciones, n puede ser un número entero de 1 a 60.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (8), cada p está seleccionado de forma independiente entre 2, 3, 4, 5 y 6. En determinadas realizaciones, cada p es el mismo y es 2, 3, 4, 5 y 6.

Los ejemplos de ditioles apropiados incluyen, por ejemplo, 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodietilsulfuro con sustitución de metilo, dimercaptodietilsulfuro con sustitución de dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxopentano y una combinación de cualquiera de los anteriores. Un ditiol puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre un grupo alquilo inferior (por ejemplo, C₁₋₆), un grupo alcoxi y un grupo hidroxi. Los grupos colgantes alquilo apropiados incluyen, por ejemplo, alquilo lineal C₁₋₆, alquilo ramificado C₃₋₆, ciclopentilo y ciclopexilo

Otros ejemplos de ditioles apropiados incluyen dimercaptoetilsulfuro (DMDS) (en la Fórmula (8), R¹ es -[(-CH₂-)_s-X-]_q-30 (CH₂)_r, en la que s es 2, r es 2, q es 1, y X es -S-); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la Fórmula (8), R¹ es -[(-CH₂-)_s-X-]_q-(CH₂)_r, en la que s es 2, r es 2, y X es -O-); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la Fórmula (8), R¹ es -[(-CH₂-)_s-X-]_q-(CH₂)_r, en la que s es 2, r es 2, q es 1, y X es -O-). También es posible usar ditioles que incluyen ambos heteroátomos en la cadena principal de carbono y grupos alquilo colgantes, tales como grupos metilo. Dichos compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS con sustitución de metilo, tal como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH₂CH₂-SH, HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH₂-SH y DMDS con sustitución de dimetilo, tal como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CHCH₂CH₂-SH y HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH(CH₃)-SH.

Los éteres divinílicos apropiados para la preparación de politioéteres incluyen, por ejemplo, éteres divinílicos de Fórmula (9):

$$CH_2 = CH - O - (-R^2 - O -)_m - CH = CH_2$$
 (9)

en la que R^2 de la Fórmula (9) está seleccionado entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-6} , un grupo alcanodiilo C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , y -[(- CH_2 -)_s-O-]_q-(CH_2)_r, en la que s 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 éter divinílico de Fórmula (9), R2 es un grupo n-alcanodiilo C_{2-6} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} y en determinadas realizaciones, -[(- CH_2 -)_s-O-]_q-(CH_2)_r.

Los éteres divinílicos apropiados incluyen, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, tales como de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, es decir, compuestos en los que m de la Fórmula (9) es un número entero que varía de 1 a 4. En determinadas realizaciones, m de la Fórmula (9) es un número entero que varía de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de éter divinílico comercialmente disponibles que se caracterizan por un valor medio no integral para el número de unidades de oxialcanodiilo por molécula. De este modo, m de la Fórmula (9)
 también puede adoptar valores de número racional que varían de 0 a 10,0, tales como de 1,0 a 10,0, de 1,0 a 4,0, o de 2,0 a 4,0.

Los ejemplos de éteres vinílicos apropiados incluye, éter divinílico, éter divinílico de etilen glicol (EG-DVE) (R² en la Fórmula (9) es etanodiilo y m es 1), éter divinílico de butanodiol (BD-DVE) (R² en la Fórmula (9) es butanodiilo y m es 1), éter divinílico de hexanodiol (HD-DVE) (R² en la Fórmula (9) es hexanodiilo y m es 1), éter divinílico de dietilen glicol (DEG-DVE) (R² en la Fórmula (9) es etanodiilo y m es 2), éter divinílico de trietilen glicol (R² en la Fórmula (9) es etanodiilo y m es 3), éter divinílico de tetraetilen glicol (R² en la Fórmula (9) es etanodiilo y m es 3), éter divinílico de tetraetilen glicol (R² en la Fórmula (9) es etanodiilo y m es 4), éter divinílico de ciclohexanodimetanol, éter divinílico de politetrahidrofurilo; monómeros de éter tetravinílico, tales como éter trivinílico de trimetilolpropano; monómeros de éter tetrafuncional, tales como éter tetravinílico de pentaeritritol; y combinaciones de dos o más de dichos monómeros de poli(éter vinílico). El poli(éter vinílico) puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre

grupos alquilo, grupos hidroxi, grupos alcoxi y grupos amina.

15

20

25

30

35

40

45

55

60

65

En determinadas realizaciones, los éteres divinílicos en los que R^2 de la Fórmula (9) es alcanodiilo ramificado C_{3-6} se pueden preparar por medio de reacción de un compuesto de polihidróxido con acetileno. Los ejemplos de éteres divinílicos de este tipo incluyen compuestos en los que R^2 de la Fórmula (9) es un grupo metanodiilo con sustitución de alquilo tal como -CH(CH₃)-, para el cual R^2 de la Fórmula (9) es etanodiilo y m es 3 o un etanodiilo con sustitución de alquilo.

Otros éteres divinílicos útiles incluyen compuestos en los que R² de la Fórmula (9) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, tales como los que tienen una media de 3 unidades monoméricas.

Se pueden usar dos o más tipos de monómeros de poli(éter vinílico) de Fórmula (9). De este modo, en determinadas realizaciones, se pueden usar dos ditioles de Fórmula (8) y un monómero de poli(éter vinílico) de Fórmula (9), un ditiol de Fórmula (8) y dos monómeros de poli(éter vinílico) de Fórmula (9), dos ditioles de Fórmula (8) y dos monómeros de éter divinílico de Fórmula (9), y más de dos compuestos de uno o ambas Fórmulas (8) y (9), para producir diversos politioéteres con terminación de tiol.

En determinadas realizaciones, un monómero de poli(éter vinílico) comprende de 20 a menos de 50 por ciento en moles de los reaccionantes usados para preparar un politioéter con terminación de tiol, y en determinadas realizaciones, de un 30 a menos de un 50 por ciento en moles.

En determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, las cantidades relativas de ditioles y éteres divinílicos están seleccionadas para proporcionar politioéteres que tienen grupos tiol terminales. De este modo, se puede hacer reaccionar un ditiol de Fórmula (8) o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes de Fórmula (8) con un éter divinílico de Fórmula (9) o una mezcla de al menos dos éteres divinílicos diferentes de Fórmula (9) en cantidades relativas tales que la relación molar de los grupos tiol con respecto a los grupos alquenilo es mayor de 1:1, tal como de 1,1 a 2,0:1,0.

La reacción entre los ditioles y los éteres divinílicos y/o politioles y los poli(éteres vinílicos) puede estar catalizada por un catalizadores de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres apropiados incluye, por ejemplo, compuesto azo, por ejemplo azobisnitrilos tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoílo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos tales como agua oxigenada. El catalizador puede ser un catalizador de radicales libres, un catalizador iónico o radiación ultravioleta. En determinadas realizaciones, el catalizador no comprende compuestos ácidos o básico, y no produce compuestos ácidos o básicos tras la descomposición. Los ejemplos de catalizadores de radicales libres incluyen catalizadores de tipo azo, tales como Vazo®-57 (Du Pont), Vazo®-64 (Du Pont), Vazo®-67 (Du Pont), V-70® (Wako Specialty Chemicals) y V-65B® (Wako Specialty Chemicals). Ejemplos de otros catalizadores de radicales libres son peróxidos de alquilo, tales como peróxido de t-butilo. La reacción también se puede llevar a cabo mediante irradiación con luz ultravioleta ya sea con o sin resto de foto-iniciación catiónico.

Los politioéteres con terminación de tiol se pueden preparar por medio de combinación de al menos un ditiol de Fórmula (8) y al menos un éter divinílico de Fórmula (9), 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 horas a 6 horas.

Como se divulga en la presente memoria, los politioéteres con terminación de tiol pueden comprender un politioéter con terminación de tiol polifuncional, es decir, puede tener una funcionalidad media mayor de 2,0. Los politioéteres con terminación de tiol polifuncionales apropiados incluyen, por ejemplo, aquellos que tienen la Fórmula (10):

50 {
$$HS-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V'-\}_zB$$
 (10)

en la que z tiene un valor mayor que 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.

Los agentes de polifuncionalización apropiados para su uso en la preparación de dichos polímeros con terminación de tiol polifuncionales incluyen agentes de trifuncionalización, es decir, compuestos en los que z es 3. Los agentes de trifuncionalización apropiados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanotriol, tritioles que contienen isocianurato, y combinaciones de los mismos, como se divulga en la Solicitud de Estados Unidos Nº. Publicación 2010/0010133 en los párrafos [0102]-[0105] y los isocianuratos divulgados, por ejemplo, en la Solicitud de Estados Unidos Nº. Publicación 2011/0319559. Otros agentes de polifuncionalización útiles incluyen éter trivinílico de trimetilolpropano, y los politioles descritos en la patente de Estados Unidos Nos. 4.366.307; 4.609.762 y 5.225.472. También se pueden usar las mezclas de agentes de polifuncionalización. Como resultado de ello, los politioéteres con terminación de tiol pueden tener una amplia gama de funcionalidad media. Por ejemplo, los agentes de trifuncionalización pueden permitir funcionalidades medias de 2,05 a 3,0, tales como de 2,1 a 2,6. Los intervalos más amplios de funcionalidad media se pueden lograr mediante el uso de agentes de polifuncionalización de funcionalidad tetrafuncional o superior. La funcionalidad también se puede determinar por medio de factores tales

como la estequiometría, como se comprende por parte de los expertos en la técnica.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Los polisulfuros hacen referencia a prepolímeros que contienen uno o más enlaces de sulfuro, es decir, enlaces $-S_x$, en la que x es de 2 a 4, en la cadena principal polimérica y/o en las posiciones colgantes de la cadena prepolimérica. En determinadas realizaciones, un prepolímero de polisulfuro tiene dos o más enlaces azufre-azufre. Los polisulfuros con terminación de tiol se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, en Akzo Nobel y Toray Fina Chemicals con los nombres Thiokol-LP y Thioplast®. Los productos Thioplast® se encuentran disponibles en una amplia gama de pesos moleculares que varían, por ejemplo, de menos de 1.100 a más de 8.000, estando el peso molecular expresado en peso molecular medio en gramos por mol. En algunos casos, el polisulfuro tiene un peso molecular medio expresado en peso de 1.000 Dalton a 4.000 Dalton. Los ejemplos de polisulfuros con terminación de tiol apropiados se divulgan, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N^o . 4.623.711.

Los prepolímeros poliformales que contienen azufre con terminación de tiol útiles en aplicaciones de sellante aeroespaciales se divulgan, por ejemplo, en la Solicitud de Estados Unidos Nº. de Publicación 2012/0234205 y en la Solicitud de Estados Unidos Nº. de Publicación 2012/0238707.

En determinadas realizaciones, el prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol comprende un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol que contiene ligando metálico en el que el ligando metálico se incorpora en la cadena principal del prepolímero. Los prepolímeros que contienen azufre que contienen ligando metálico se divulgan por ejemplo en la Solicitud de Estados Unidos Nº. 14/065.554 presentada el 28 de octubre de 2013, la Solicitud de Estados Unidos Nº. 13/923.903 presentada el 21 de junio de 2013, y la Solicitud de Estados Unidos Nº. 13/923.941 presentado el 21 de junio de 2013.

Los polímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael tienen al menos dos grupos insaturados terminales que se activan para la adición de Michael tal como los grupos insaturados activados que sirven como aceptor de adición de Michael.

Los prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael comprenden al menos dos grupos de aceptor de Michael terminales. En determinadas realizaciones, el prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael puede ser difuncional, y en determinadas realizaciones, puede tener una funcionalidad mayor de 2, tal como 3, 4, 5 o 6. Un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael puede comprender una mezcla de prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael que tienen diferentes funcionalidades caracterizada por una funcionalidad media 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. El prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael tiene al menos dos grupos de aceptor de Michael, y en determinadas realizaciones tienen dos grupos de aceptor de Michael, 3, 4, 5 o 6 grupos de aceptor de Michael. Un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael puede comprender una combinación de aductos que tienen números diferentes de grupos de aceptor de Michael terminales caracterizados, por ejemplo, por una funcionalidad media de aceptor de Michael 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 prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael apropiados incluyen politioéteres con terminación de aceptor de Michael, polisulfuros con terminación de aceptor de Michael, poliformales que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Por ejemplo, cualesquiera politioéteres, polisulfuros y poliformales que contienen azufre apropiados para su uso como prepolímeros que contienen azufre con terminación de tiol también se pueden usar como cadena principal para el prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael.

Los prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael apropiados para su uso en aplicaciones de sellante aeroespacial se divulgan, por ejemplo, en la Solicitud de Estados Unidos Nº. 13/923.941 presentada el 21 de junio de 2013, en la Solicitud de Estados Unidos Nº. 14/065.499 presentada el 29 de octubre de 2013, y la Solicitud de Estados Unidos Nº. 13/923.941.

En determinadas realizaciones, el prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael comprende un politioéter con terminación de aceptor de Michael.

En determinadas realizaciones, el prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael comprende un politióter con terminación de aceptor de Michael que comprende:

(a) una cadena principal que comprende la estructura de la Fórmula (6):

$$-R^{1}-[-S-(CH_{2})_{2}-O-[-R^{2}-O-]_{m}-(CH_{2})_{2}-S-R^{1}]_{n}-$$
(6)

en la que (i) cada R^1 está seleccionado de forma independiente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , un grupo heterocíclico, un grupo -[(-CH₃-)_p-X-]_q-(CHR₃)_r-, en la que cada R^3 está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno y metilo; (ii) cada R^2 está seleccionado de forma independiente entre un grupo n-alcanodiilo

 C_{2-10} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , un grupo heterocíclico y un grupo -[(-CH₂-)_p-X-]_q-(CH₂)_r-; (iii) cada X está seleccionado de forma independiente entre O, S y un grupo -NR⁶, en la que R⁶ está seleccionado entre H y un grupo metilo; (iv) m varía de 0 a 50; (v) n es un número entero de 1 a 60; (vi) p es un número 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 de aceptor de Michael terminales.

En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (6), R¹ es -[(-CHR³-)_s-X-]_q-(CHR₃)_r-, en la que cada X está seleccionado de forma independiente entre -O- y -S-. En determinadas realizaciones en las que R¹ es -[(-CHR³-)_s-X-]_q-(CHR₃)_r-, cada X es -O- y en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (6), R¹ es -[-(CH₂)_s-X-]_q-(CH₂)_r-, en la que cada X está seleccionado de forma independiente entre -O- y -S-. En determinadas realizaciones en las que R¹ es -[(-CH₂)_s-X-]_q- (CH₂)_r-, cada X es -O- y en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

En determinadas realizaciones, R^1 de la Fórmula (6) es -[-(CH_2 -) $_p$ -X-] $_q$ -(CH_2) $_r$ -, en la que p es 2, X es O, q es 2, r es 2, R^2 es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

20 En determinadas realizaciones, el prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael comprende un politioéter con terminación de aceptor de Michael de Fórmula (11a), un politioéter con terminación de aceptor de Michael de Fórmula (11b) o una combinación de los mismos:

$$R^{6}-S-R^{1}-[-S-(CH_{2})_{p}-O-(R^{2}-O)_{m}-(CH_{2})_{2}-S-R^{1}-]n-S-R^{6}$$
(11a)

 $\{R^6-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]n-S-V'-\}_z-B$ (11b)

en las que

5

15

25

35

55

65

30 cada R^1 está seleccionado de forma independiente 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 la 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 R3 está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno y metilo; y

cada X está seleccionado de forma independiente entre -O-, -S-, -NH- y -N(-CH₃)-;

cada R^2 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y -[(-CHR³-)_s-X-]_q-(-CHR³-)_r-, en la que s, q, r, R^3 y X son como se ha definido con anterioridad 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;

45 B representa un núcleo de un agente B(-V)z de polifuncionalización de valencia z en la que:

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

50 cada -V'- procede de la reacción de -V con un tiol; y cada R⁶ es de forma independiente un resto que comprende un grupo de aceptor de Michael.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (11a) y la Fórmula (11b), R^1 es -[-(CH_2 -)_p-X-]_q-(CH_2)_r-, en la que p es 2, X es O, q es 2, r es 2, R^2 es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (11a) y la Fórmula (11b), R^1 está seleccionado entre alcanodiilo C_{2-6} y - $[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r$.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (11a) y la Fórmula (11b), R¹ es -[-(CHR³)_s-X-]_q-(CHR³)_r, y en determinadas realizaciones X es -O- y en determinadas realizaciones X es -S-.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (11a) y la Fórmula (11b), en las que R^1 es -[-(CHR³)_s-X-]_q-(CHR³)_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, 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 (11a) y la Fórmula (11b), en las que R₁ es -[-(CHR³)_s-X-]_g-(CHR³)_r,

16

cada R³ es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, al menos uno de R₃ es metilo.

En determinadas realizaciones de los aductos de Fórmula (11a) y la Fórmula (11b), cada R¹ es igual y, en determinadas realizaciones, al menos un R¹ es diferente.

En determinadas realizaciones, cada -V comprende un grupo alquenilo terminal.

5

10

15

20

35

40

50

65

Un prepolímero que contiene azufre con terminación de grupo aceptor de Michael puede ser cualquier grupo de aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, los grupos de aceptor de Michael terminales proceden de un bis(vinilsulfonil)alcanol, y en determinadas realizaciones, proceden de una bismaleimida.

En determinadas realizaciones de los prepolímeros de Fórmula (1a) y la Fórmula (11b), cada R⁶ procede de una bismaleimida tal como 1,1'-(metilenbis(4,1-fenilen)bis(1H-pirrol-2,5-diona). En determinadas realizaciones, cada R⁶ procede de etilenbismaleimida, 1,6-bismaleimidohexano, 2,4-dimaleimidotolueno, N,N'-1,3-fenilendimaleimida; 1,4-bis(maleimido)butano trimetilenbismaleimida; p,p'-dimaleimidofifenilmetano; pentametilenbismaleimida 1H-pirrol-2,5-diona; 1,1'-(1,9-octanodiil)bis-, 1H-pirrol-2,5-diona, 1,1'-(1,7-heptadienil)bis-4,4'-ditiobis(fenilmaleimida); metilenbis (N-carbamilmaleimida), 1,19-bis(maleimida)nonano; 1,1'-decano-1,10-diilbis(1H-pirrol-2,5-diona); O-fenilen dimaleimida, bis(N-maleimidometil)éter; 1,5-bis(maleimido)-2-metil-pentano; N,N'-1,4-fenilendimaleimida; 1,1'-(2-metil-1,3-fenilen)bis(1H-pirrol-2,5-diona); resina Kerimid 601; tetraquis (N-2-aminoetilmaleimida); 1-(2,5-dimetilfenil)pirrol-2,5-diona; SureCN331305; SureCN349749; o 1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(1H-pirrol-2,5-diona).

En determinadas realizaciones de un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael, el prepolímero comprende al menos dos grupos terminales de maleimida.

Los grupos de aceptor de Michael se conocen bien en la técnica. En determinadas realizaciones, un grupo de aceptor de Michael comprende un alqueno activado, tal como un grupo alquenilo próximo a un grupo atractor de electrones tal como un grupo enona, nitro, halo, nitrilo, carbonilo, o nitro. En determinadas realizaciones, el grupo de aceptor de Michael está seleccionado entre una vinil cetona, una vinil sulfona y una quinona. En determinadas realizaciones, el grupo de aceptor de Michael comprende un grupo de 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 de aceptor de Michael puede ser igual y en determinadas realizaciones, al menos parte de los grupos de aceptor de Michael son diferentes.

En determinadas realizaciones, los prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael pueden comprender al menos dos grupos terminales 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol, tal como, dos grupos terminales 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol. Un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael puede comprender una combinación de aductos que tienen números diferentes de los grupos terminales 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol caracterizado, por ejemplo, por una funcionalidad media de 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol 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 grupo de aceptor de Michael procede de una vinil sulfona y tiene la estructura de la Fórmula (12):

$$-CH2-C(R16)2-S(O)2-CR16=CH2$$
 (12)

en la que cada R^6 está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno y alquilo $C_{1:3}$. En determinadas realizaciones de la Fórmula (12), cada R^{13} es hidrógeno. En determinadas realizaciones, los politioéteres que contienen bis(sulfonil)alcanol con terminación de aceptor de Michael se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un politioéter que contiene bis(sulfonil)alcanol con terminación de tiol con un compuesto que tiene un grupo terminal de aceptor de Michael y un grupo reactivo con los grupos tiol tal como divinilsulfona, en presencia de un catalizador de fosfina. Los compuestos y las químicas de politioéter/aceptor de Michael se divulgan en la Solicitud de Estados Unidos N° . 13/529.237, presentada el 21 de junio de 2012.

55 En determinadas realizaciones, el grupo de aceptor de Michael procede de un bis(sulfonil)alcanol y tiene la estructura de la Fórmula (13a) o la Fórmula (13b):

$$-CH_2-CH_2-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-CH=CH_2$$
 (13a)

$$-CH2-CH2-S(O)2-CH2-CH(-OH)-CH2-S(O)2-CH=CH2$$
 (13b)

en la que cada R¹⁰ está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C₁₋₃.

En determinadas realizaciones, cada -V comprende un grupo terminal alquenilo.

En determinadas realizaciones de los aductos de la Fórmula (11) y la Fórmula (11a), cada R⁶ está seleccionado de

forma independiente entre una vinil cetona, una vinil sulfona y una quinona. En determinadas realizaciones, cada uno de los grupos de aceptor de Michael puede ser igual y, en determinadas realizaciones, al menos parte de los grupos de aceptor de Michael son diferentes.

5 En determinadas realizaciones, cada R⁶ es de manera independiente un grupo bis(sulfonil)alcanol.

En determinadas realizaciones de los aductos de Fórmula (11) y Fórmula (11a), cada R⁶ procede de forma independiente de un bis(sulfonil)alcanol y tiene la estructura de la Fórmula (13a) y la Fórmula (13b):

10
$$-CH_2-CH_2-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-CH=CH_2$$
 (13a)

$$-CH_2-CH_2-S(O)_2-CH_2-CH(-OH)-CH_2-S(O)_2-CH=CH_2$$
 (13b)

en la que cada R¹⁰ está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C₁₋₃.

15

25

50

55

En determinadas realizaciones del prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael, el prepolímero comprende al menos dos grupos terminales de vinilsulfonilo.

En determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael puede presentar una terminación en al menos dos grupos terminales vinilo y en determinadas realizaciones, al menos dos grupos terminales 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol.

En determinadas realizaciones un compuesto que tiene un grupo de aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con los grupos terminales del polímero que contiene azufre puede ser un bis(sulfonil)alcanol que tiene la fórmula R-CH₂-CH₂-S(O)₂-R¹⁰-CH(-OH)-R¹⁰-S(O)₂-CH)=CH₂, en la que R es un resto que tiene un grupo terminal que es reactivo con los grupos terminales del polímero que contiene azufre; y cada R¹⁰ está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{1:3}. En determinadas realizaciones, el bis(vinil)alcanol es bis(vinilsulfonil)alcanol.

Los aductos de maleimida que contienen azufre proporcionados por medio de la presente divulgación comprenden al 30 menos dos grupos terminales de maleimida. Los prepolímeros que contienen azufre y los aductos incluyen, por ejemplo, politioéteres, polisulfuros, poliformales que contienen azufre y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de politioéteres apropiados se divulgan, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos Nº. 6.123.179. Los ejemplos de polisulfuros apropiados se divulgan, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos Nº. 4.623.711. En determinadas realizaciones, un aducto de maleimida que contiene azufre puede ser difuncional y, en determinadas realizaciones, puede tener una funcionalidad mayor de 2, tal como 3, 4, 5 o 6. Un aducto de maleimida que contiene 35 azufre puede comprender una mezcla de aductos de maleimida que contienen azufre que tienen diferentes funcionalidades caracterizado por un funcionalidad media 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 de maleimida que contienen azufre tienen al menos dos grupos terminales de maleimida, y en determinadas realizaciones tienen dos grupos terminales 1-(4-(4-(3-il-2,5-40 dioxopirrolidin-1-il)bencil)fenil)-1H-pirrol-2,5-diona, y en determinadas realizaciones tienen más de dos grupos terminales tales como 3, 4, 5 o 6 grupos terminales 1-(4-(4-(3-il-2,5-dioxipirrolidin-1-il)bencil)fenil)-1H-pirrol-2,5-diona. Un aducto de maleimida que contiene azufre puede comprender una combinación de aductos que tienen diferentes números de grupos terminales 1-(4-(4-(3-il-2,5-dioxopirrolidin-1-il)bencil)fenil)-1H-pirrol-2,5-diona caracterizados, por ejemplo, por tener una funcionalidad media de 1-(4-(4-(3-il-2,5-dioxopirrolidin-1-il)bencil)fenil)-1H-pirrol-2,5-diona de 45 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.

El doble enlace de las maleimidas puede reaccionar con grupos tiol a pH 6,5 a 7,5 y es más reactivo que los (met)acrilatos. A pH neutro, la reacción de las maleimidas con los tioles es 1.000 veces más rápida que la reacción de las maleimidas con aminas. Las composiciones avanzadas preparadas a partir de resinas de maleimidas exhiben una estabilidad termomecánica y naturaleza anti-inflamable mejoradas.

En determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene azufre con terminación de maleimida comprende un prepolímero de maleimida de politioéter caracterizado por un politioéter que tiene al menos dos grupos terminales de maleimida tales como, por ejemplo, al menos dos grupo terminales 1-(4-(4-(3-il-2,5-dioxopirrolidin-1-il)bencil)fenil)-1H-pirrol-2,5-diona.

En determinadas realizaciones, los grupos de aceptor de Michael están seleccionados entre 1,3-bis(vinilsulfonil-2-propanol), 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen)bismaleimida o una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones de los prepolímeros de Fórmula (8a) y la Fórmula (8b), cada R⁶ procede de forma independiente de una bismaleimida. En determinadas realizaciones, cada uno de los restos terminales de maleimida puede ser igual y en determinadas realizaciones, al menos parte de los restos terminales de maleimida son diferentes. En determinadas realizaciones, cada R⁶ es 1-(4-(4-(3-il-2,5-dioxopirrolidin-1-il)bencil)fenil)-1H-pirrol-2,5-diona.

En determinadas realizaciones, el aducto de maleimida que contiene azufre comprende un poli(maleimida de tioéter)

que comprende:

5

10

15

25

35

(a) una cadena principal que comprende la estructura de la Fórmula (6):

$$-R^{1}-[-S-(CH_{2})_{2}-O-[-R^{2}-O-]_{m}-(CH_{2})_{2}-S-R^{1}]_{n}-$$
(6)

en la que (i) cada R^1 está seleccionado de forma independiente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , un grupo heterocíclico, un grupo -[(-CH₃-)_p-X-]_q-(CHR³)_r-, en la que cada R^3 está seleccionado entre hidrógeno y metilo; (ii) cada R^2 está seleccionado de forma independiente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , un grupo heterocíclico y un grupo -[(CH₂-)_p-X-]_q-(CH₂)_r-; (iii) cada X está seleccionado de forma independiente entre O, S y un grupo -NR⁶-, en la que R^6 está seleccionado 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 terminales de maleimida.

En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (6), R¹ es -[(-CHR³)_s-X-]_q-(CHR³)_r, en la que cada X está seleccionado de forma independiente entre -O- y -S-. En determinadas realizaciones en las que R¹ es -[(-CHR³)_s-X-]_q-(CHR³)_r, cada X es -O- y en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (6), R^1 es -[(- CH_2)_s-X-]_q-(CH_2)_r-, cada X está seleccionado de forma independiente entre -O- y -S-. En determinadas realizaciones en las que R^1 es -[-(CH_2)_s-X-]_q- (CH_2)_r-, cada X es -O- y en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

En determinadas realizaciones, R^1 en la Fórmula (6) es -[(- CH_2 -) $_p$ -X-] $_q$ -(CH_2) $_r$ -, en la que p es 2, X es O, q es 2, r es 2, R^2 es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

30 Un grupo terminal de maleimida tiene la estructura de la Fórmula (12):

Un resto terminal bismaleimida hace referencia a un resto que tiene un grupo maleimida. En determinadas realizaciones, un grupo terminal maleimida procede de una bismaleimida, tal como un compuesto que tiene la estructura de la Fórmula (4a):

$$N \longrightarrow \mathbb{R}^{10} \longrightarrow \mathbb{R}^{10}$$
(4a)

en la que R¹⁰ es un resto orgánico divalente, y el grupo terminal tiene la estructura de la Fórmula (4b):

y se denomina en la presente memoria grupo 1-(4-(4-(3-il-2,5-dioxopirrolidin-1-il)bencil)fenil)-1H-pirrol-2,5-diona. En determinadas realizaciones, el grupo terminal maleimida procede de una 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen)bismaleimida de Fórmula (5a), también denominado 1,1'-(metilenbis(4,1-fenilen)bis(1H-pirrol-2,5-diona) y el grupo terminal tiene la estructura de la Fórmula (5b):

- 10 En determinadas realizaciones, el grupo maleimida comprende un grupo 1-(4-(4-(3-il-2,5-dioxopirrolidin-1-il)bencil)fenil)-1H-pirrol-2,5-diona. En determinadas realizaciones, cada uno de los grupos terminales de maleimida pueden ser iguales y en determinadas realizaciones, al menos parte de los grupos terminales de maleimida son diferentes.
- Otros ejemplos de compuestos que tienen dos o más grupos maleimida incluyen etilenbismaleimida; 1,6-15 N,N'-1,3-fenilendimaleimida; bismaleimidohexano: 2,4-dimaleimidotolueno, 1,4-bis(maleimido)butano trimetilanbismaleimida: p,p'-dimaleimidodifenilmetano; pentametilenbismaleimido 1H-pirrol-2,5-diona; 1,1'-(1,8-1,1'-(1,7-heptanodiil)bis-4,4'-ditiobis(fenilmaleimida); 1H-pirrol-2,5-diona, octanodiil)bis-, metilenbis(Ncarbamilmaleimida), 1,9-bis(maleimido)nonano; 1,1'-decan-1,10-diilbis(1H-pirrol-2,5-diona); O-fenilen dimaleimida, 20 bis(N-maleimidometil)éter; 1,5-bis(maleimido)-2-metil-pentano; N,N'-1,4-fenilendimaleimida; 1,1'-(2-metil-1,3fenilen)bis(1H-pirrol-2,5-diona); resina Kerimid 601; tetraquis(N-2-aminoetilmaleimida); 1-(2,5-dimetilfenil)pirrol-2,5diona; SureCN331305, SureCN349749; o 1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(1H-pirrol-2,5-diona).
- Para preparar un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael, se puede hacer reaccionar un polímero que contiene azufre tal como los divulgados en la presente memoria con un compuesto que tiene un grupo de aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con los grupos terminales del prepolímero que contiene azufre.
- En determinadas realizaciones, el grupo de aceptor de Michael está seleccionado entre una vinil cetona, una vinil sulfona, una maleimida y una quinona. En determinadas realizaciones, un grupo de aceptor de Michael es una vinil cetona, y en determinadas realizaciones, una vinil sulfona tal como la procedente de divinil sulfona. En realizaciones en las que el compuesto que tiene un grupo de aceptor de Michael procede de una divinil sulfona, el polímero que contiene azufre puede tener una terminación de tiol tal como un politioéter con terminación de tiol, un polisulfuro con terminación de tiol o una combinación de los mismos.

35

En determinadas realizaciones, un grupo de aceptor de Michael es un bis(sulfonil)alcanol tal como un grupo

procedente de un bis(vinilsulfonil)alcanol. En realizaciones en las que el compuesto que tiene un grupo de aceptor de Michael procede de un bis(vinilsulfonil)alcanol, el polímero que contiene azufre puede tener una terminación de tiol tal como un politioéter con terminación de tiol, un polisulfuro con terminación de tiol o una combinación de los mismos.

5

La reacción entre el polímero que contiene azufre y un compuesto que tiene un grupo de aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con un grupo terminal del polímero que contiene azufre puede llevarse a cabo 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 tiene una terminación de tiol y el compuesto es un aceptor de Michael difuncional, la reacción puede tener lugar en presencia de un catalizador de amina. Los ejemplos de catalizadores de amina apropiados incluyen, por ejemplo, trietilendiamina (1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, DABCO), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, trietilamina, 1,8-diazabiciclo[5.4.1]undeceno-7 (DBU), pentametildietilentriamina (PMDETA), bencildimetilamina (BDMA), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter y N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina.

En determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael comprende un prepolímero que contiene uretano de aceptor de Michael. Los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael se divulgan en la Solicitud de Estados Unidos que lleva por título "Michael Acceptor-Terminated Urethane-Containing Fuel Resistant Prepolymers and Compositions Thereof" de Keledjian, Ito, y Lin presentada de manera concurrente con la presente solicitud.

- Los prepolímeros que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael comprenden uretanos incorporados en la cadena principal de un prepolímero que contiene azufre. Los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael son útiles para proporcionar sellantes curados que presentan resistencia de tracción mejorada.
- Para determinadas aplicaciones, los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael representan una mejora con respecto a los prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael divulgados previamente, tales como los divulgados en la Solicitud de Estados Unidos Nº. 13/529.237 y la Solicitud de Estados Unidos Nº. 13/659.152. Los sellantes curados preparados a partir de los prepolímeros que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael exhiben una resistencia de tracción mejorada y adhesión superficial en comparación con los prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael divulgados en esas solicitudes. Se piensa que la resistencia de tracción mejorada se confiere mediante la incorporación de segmentos de uretano en la cadena principal polimérica y se piensa que la adhesión superficial mejorada es el resultado de la terminación con grupos que funcionan por un lado como ligandos metálicos y por otro, como aceptores de Michael.

40

50

55

65

- Los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael comprenden una cadena principal que contiene azufre y uretano con grupos isocianato que presentan protección terminal adicional con grupos de aceptor de Michael.
- Los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael incluyen politioéteres, polisulfuros y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

Se puede apreciar que los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael se pueden sintetizar por medio de un número de rutas. Los grupos funcionales de los precursores se pueden adaptar y se pueden seleccionar para una química de reacción particular. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, puede resultar apropiado que el prepolímero que contiene azufre comprenda un grupos funcionales de hidróxido o tiol. En realizaciones en las que el prepolímero que contiene azufre tiene grupos hidroxilo funcionales, se puede hacer reaccionar directamente un diisocianato con el prepolímero que contiene azufre. En realizaciones en las que el prepolímero que contiene azufre precursor tiene terminación de tiol, los grupos tiol pueden tener protección terminal con un compuesto funcional de hidroxilo para proporcionar un prepolímero que contiene azufre con terminación de hidróxido que, posteriormente, se puede hacer reaccionar con un diisocianato.

En determinadas realizaciones, el prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael comprende un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael de Fórmula (13a), un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael de Fórmula (13b), o una combinación de los mismos:

 R^{30} -C(=O)-NR- R^{20} -NH-C(=O)-[- R^{60} -C(=O)-NH- R^{20} -NH-C)=O)-]_w- R^{60} -C(=O)-NH- R^{20} -NH-C(=)- R^{30} (13a)

 $B_{V'-S-R^{50}-S-(CH_2)_2-O-R^{13}-O-[-C(=O)-NH-R^{20}-NH-C(=O)-R^{60}-]_{W-C(=O)-NH-R^{20}-NH-C(=O)-R^{20}]_{Z}}$ (13b)

en la que,

w es un número entero de 1 a 100;

5 cada R¹³ comprende de forma independiente alcanodiilo C₂₋₁₀;

cada R²⁰ comprende de forma independiente un núcleo de diisocianato;

cada R³⁰ comprende de forma independiente al menos un grupo terminal de aceptor de Michael;

cada R⁵⁰ comprende de forma independiente un núcleo de prepolímero que contiene azufre;

cada R⁶⁰ comprende de forma independiente un resto que tiene la estructura de Fórmula (14);

10

$$-O-R^{13}-O-(CH_2)_2-S-R^{50}-S-(CH_2)_2-O-R^{13}-O-$$
 (14)

B representa un núcleo de agente B(-V)z de polifuncionalización z-valente en la que,

15

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

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

En determinadas realizaciones, cada R⁵⁰ procede de un politioéter y tiene la estructura de la Fórmula (6): 20

$$-R^{1}-[-S-(CH_{2})_{2}-O-[-R^{2}-O-]_{m}-(CH_{2})_{2}-S-R^{1}]_{n}-$$
(6)

en la que

25

30

cada R^1 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y -[(-CHR³-)_s-X-]_g-(CHR₃-)_r, en la que

s es un número entero de 2 a 6;

g es un número entero de 1 a 5:

r es un número entero de 2 a 10;

cada R³ está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno y metilo; y

cada X está seleccionado de forma independiente entre -O-, -S-, -NH-, y -N(-CH₃)-;

cada R² está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, 35 alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄ y -[(-CHR³-)_s-X-]_q-(CHR₃-)_r-, en la que s, q, r, R³, y X son como se define para R¹; 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.

40

45

En determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael procede de la reacción de un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol, un éter hidroxi vinílico, un diisocianato y 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol (HO-CH(-CH2-S(O)2-CH=CH2)2), y opcionalmente un agente de polifuncionalización. De este modo, en determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael comprende la estructura de Fórmula (15a), de Fórmula (15b) o una combinación de los mismos.

$$(CH_2 = CH - S(O)_2 - CH_2 -)_2 CH - O - C(=O) - NH - R^{29} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) -]_w - R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20}$$

50

$$B\{-V'-S-R^{50}-S-(CH_2)_2-O-R^{13}-O-\{-C(=O)-NR-R^{20}-NH-C(=O)-R^{60}-]_w-C(=O)-NH-R^{20}-NH-C(=O)-O-CH(-CH_2-S(O)_2-CH_2)_2\}_z \\ (15b)$$

donde cada R¹³, cada R²⁰, cada R⁵⁰, cada R⁶⁰, w, z, B y cada -V' son como se define en la presente memoria. En determinadas realizaciones de la Fórmula (15a) y la Fórmula (15b), cada R⁵⁰ tiene la estructura de Fórmula (6). 55

En determinadas realizaciones de los prepolímeros de la Fórmula (13a) y la Fórmula (13b), cada R30 comprende un grupo terminal maleimida, y en determinadas realizaciones un grupo terminal bismaleimida.

60 En determinadas realizaciones, los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael comprenden el producto de reacción de reaccionantes que comprenden un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato, y un compuesto que comprende un grupo reactivo con un isocianato y al menos un grupo aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael comprenden el producto de reacción de reaccionantes que comprenden un aducto que contiene 65 uretano con terminación de isocianato, y un compuesto que comprende un grupo reactivo con un isocianato; al menos un grupo aceptor de Michael; y al menos un ligando metálico.

En determinadas realizaciones, el prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael se puede preparar haciendo reaccionar un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato con un compuesto que tiene al menos un grupo aceptor de Michael, y opcionalmente un grupo de ligando metálico, y un grupo reactivo con el grupo isocianato tal como un grupo hidroxi. La reacción puede tener lugar a una temperatura apropiada tal como de 50 °C a 100 °C, durante un tiempo apropiado tal como de 0,5 horas a 5 horas, en presencia de un catalizador apropiado tal como dibutilestaño-dilaurato.

En determinadas realizaciones, un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende un aducto de politioéter que contiene uretano con terminación de isocianato, un aducto de polisulfuro que contiene uretano con terminación de isocianato, o una combinación de cualquiera de los anteriores.

En determinadas realizaciones, los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionados por medio de la presente divulgación pueden presentar protección terminal con un resto que tiene un grupo reactivo con un isocianato y al menos un grupo aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, el resto de protección terminal incluye un ligando metálico.

Los grupos reactivos con grupos isocianato incluyen grupos hidroxi, grupos amina y grupos tiol.

Los grupos de aceptor de Michael se conocen bien en la técnica. En determinadas realizaciones, un grupo de aceptor de Michael comprende un alqueno activado, tal como un grupo alquenilo próximo a un grupo atractor de electrones tal como un grupo enona, nitro, halo, nitrilo, carbonilo o nitro. En determinadas realizaciones, un grupo de aceptor de Michael está seleccionado entre una vinil cetona, una sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldimina y una oxazolidina. En determinadas realizaciones, cada uno de los grupos de aceptor de Michael puede ser igual y en determinadas realizaciones, al menos uno de los grupos de aceptor de Michael es diferente.

En determinadas realizaciones, un grupo de aceptor de Michael es una vinil sulfona tal como una divinil sulfona.

En determinadas realizaciones, cada brazo del prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael puede presentar protección terminal con 1 a 4 grupos de aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, cada brazo del prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael comprende un grupo terminal de aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, cada brazo de un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael comprende dos grupos terminales de aceptor de Michael.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (13a) y la Fórmula (13b), cada R³⁰ procede de un 35 bis(vinilsulfonil)alcanol y tiene la estructura de la Fórmula (16):

$$-O-CH(-R^{10}-S(O)_2-CH=CH_2)_2$$
 (16)

en la que cada R^{10} es alcanodiilo C_{2-4} .

10

15

25

30

40

50

En determinadas realizaciones, un compuesto que comprende un grupo reactivo con un isocianato y al menos un grupo de aceptor de Michael comprende un bis(vinilsulfonil)alcanol.

En determinadas realizaciones, un compuesto comprende un grupo hidroxi y al menos un grupo de aceptor de 45 Michael.

En determinadas realizaciones, los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionados por medio de la presente divulgación presentan protección terminal con un compuesto que tiene un grupo reactivo con un isocianato, al menos un grupo de aceptor de Michael, y al menos un ligando metálico.

En determinadas realizaciones, el ligando metálico es capaz de coordinarse con una superficie aeroespacial.

En determinadas realizaciones, un compuesto comprende un grupo hidroxi y dos grupos vinil sulfonilo.

Los compuestos particularmente apropiados que incluyen dos grupos aceptores de Michael, un ligando metálico y un grupo hidroxi son bis(vinilsulfonil)alcanoles. Los grupos vinilsulfonilo terminales son aceptores de Michael, los grupos bis(sulfonilo) sirven como ligando metálico, y el grupo hidroxi se puede hacer reaccionar con los grupos isocianato del aducto que contiene uretano con terminación de isocianato.

60 En determinadas realizaciones, un compuesto que comprende un grupo reactivo con un isocianato, al menos un grupo de aceptor de Michael, y al menos un ligando metálico, comprenden un bis(vinilsulfonil)alcanol, y en determinadas realizaciones, 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol.

En determinadas realizaciones, los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael presentan una terminación con un resto que comprende al menos un grupo de aceptor de Michael, y opcionalmente al menos un ligando metálico y están unidos a grupos isocianato del prepolímero por medio de un enlace de uretano.

De este modo, en determinadas realizaciones, un compuesto que contiene un ligando metálico/aceptor de Michael comprende un grupo hidroxi reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato terminales del precursor de aducto que contiene uretano con terminación de isocianato.

- 5 El trabajo previo de los inventores demostró que la incorporación de ligandos metálicos a la cadena principal del prepolímero que contiene azufre y/o que termina en un prepolímero que contiene azufre con un ligando metálico puede mejorar la adhesión de los revestimientos y sellantes a superficies metálicas formadas usando los prepolímeros que contienen ligando metálico.
- Los bis(sulfonil)alcanoles representan un tipo de ligando metálico que se puede incorporar a la cadena principal de un polímero o formar un grupo terminal tal como un prepolímero que contiene azufre para mejorar la adhesión superficial. Otros ligandos metálicos también se pueden incorporar a la cadena principal de un polímero para mejorar la adhesión superficial. En determinadas realizaciones, tales como aplicaciones de sellantes aeroespaciales, los ligandos metálicos se pueden seleccionar a partir de un ligando capaz de coordinarse a aluminio, óxido de aluminio,
 Al(III), aluminio anodizado, titanio, dióxido de titanio, y/o superficies de Alodine®. El ligando metálico puede formar un complejo de coordinación bidentado, tridentado o de orden superior con los átomos superficiales.
- Los ligandos metálicos y en particular los ligandos metálicos de aluminio (III) incluyen bases de Lewis duras tales como -OH, -PO4, -SO4, -COOH, -C=O y grupos -NH2, que son capaces de donar electrones a orbitales vacíos del metal. Los grupos donantes básicos eficaces en la formación de complejos de coordinación multidentados con aluminio (III) incluyen aniones de ácido monohidroxi alifático, catecolatos, aniones de ácido hidroxi aromático, 3-hidroxi-4-piridinonas, hidroxamatos y 3-hidroxi-2-piridinonas. Los complejos de aluminio (III) estables son con ligandos multidentados que tienen donantes de electrones de oxígeno negativos. Un ligando metálico puede formar un complejo multidentado tal como un complejo bidentado o un complejo tridentado con el metal.
 - En determinadas realizaciones, un grupo funcional de ligando metálico procede de un agente quelante metálico seleccionado entre bis(sulfonil)alcanol, una hidroxipiridinona y un acetilacetonato.
- Los ejemplos de agentes quelantes de aluminio, óxido de aluminio y Al(III) incluyen ácido 2,3-hidroxibenzoico, 5nitrosalicilato, 3-hidroxi-4-piridinona, 3-hidroxi-2-piridinona, 2,2'-dihidroxiazobenceno, 8-hidroxiquinolina, oxilato,
 malonato, citrato, ácido iminoacético, ácido picolínico, maltol, ácido kójico, ácido N,N'-diacético (EDTA), ácido N-(2hidroxi)etilendiaminotriacético (HEDTA), ácido etilendiamino-N,N'-bis(2-hidroxifenilacético) (EDDHAD) y ácido
 N,N'bis(hidroxibencil)etilendiamino-N,N'-diacético (HBED), acetoacetato, acetilacetonato, un catecolato, un
 hidroxamato y una quinona. Se divulgan otros agentes quelantes de aluminio y óxido de aluminio, por ejemplo, en
 Yokel, Coordination Chemistry Reviews 2002, 228, 97-113; y en Martell et al., Coordination Chemistry Reviews
 1996, 149, 311-328.
- Los ejemplos de ligandos metálicos de titanio u óxido de titanio incluyen H₂O₂, acetoacetonato (CH₂(COCH₃)₂), EDTA, ácido trans-1,2-ciclohexanodiamino tetracético, ácido glicoléterdiamino tetracético (GEDTA, 40 (CH₂OCH₂CH₂ N(CH₂COOH)₂)₂, ácido dietilentriamino pentacético (DTPA, HOOCH₂ N(CH₂CH₂ N(CH₂COOH)₂)₂), ácido nitrilo triacético (NTA, N(CH₂COOH)₃), ácido salicílico, ácido láctico, acetoacetonato, trietanolamina y combinaciones de cualquiera de los anteriores.
- En determinadas realizaciones, un ligando metálico comprende al menos dos grupos heteroatómicos capaces de coordinarse a superficies de aluminio (III). En determinadas realizaciones, un ligando metálico comprende al menos dos grupos heteroatómicos seleccionados entre -OH, -PO₄, -P(O)₂, -SO₄, -S(O)₂, -COOH, -C=O, -NH₂, -NH- y una combinación de cualquiera de los anteriores.
- En determinadas realizaciones, un grupo funcional de ligando metálico comprende un resto seleccionado entre la Fórmula (17a), la Fórmula (17b), la Fórmula (17c), la Fórmula (17d), la Fórmula(17e), y una combinación de cualquiera de los anteriores:

55	-X-(CH ₂) _s -CH(-OH)-	(17a)
	-X-(CH ₂) ₂ -CH(-OH)-(CH ₂) _n -X-	(17b)
	-CH(-OH)-(CH ₂) _s -X-(CH ₂) _s -CH(-OH)-	(17c)
60	-CH(-OH)-R⁵-CH(-OH)-	(17d)
	-C(O)-R ⁵ -C(O)-	(17e)

65

en la que -X- está seleccionado de forma independiente entre -C(O)- o S(O)₂-; cada s está seleccionado de forma independiente entre 1, 2 y 3; y R⁵ es un alcano-diilo C₁₋₃. En determinadas realizaciones, cada X es C(O)- y cada s es 1; y en determinadas realizaciones, cada X es -S(O)₂- y cada s es 1.

En determinadas realizaciones, un ligando metálico comprende un bis(sulfonil)alcanol, una hidroxipiridinona, una quinona, un acetilacetonato, o una combinación de cualquiera de los anteriores.

En determinadas realizaciones, un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende un aducto de politioéter que contiene uretano con terminación de isocianato, un aducto de polisulfuro que contiene uretano con terminación de isocianato, o una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato de Fórmula (18a), un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato de Fórmula (18b) o una combinación de los mismos:

$$O = C = N - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) -]_w - R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) -]_w - R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) -]_w - R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) -]_w - R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) -]_w - R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) -]_w - R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) -]_w - R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) -]_w - R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) -]_w - R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) -]_w - R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) -]_w - R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - NH - R^{20} - NH - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - R^{60} - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - R^{60} - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - R^{60} - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - [-R^{60} - C(=O) - R^{60} - C(=O)$$

$$B\{-V'-S-R^{50}-S-(CH_2)_2-O-R^{13}-O-[-C(=O)-NH-R^{20}-NH-C(=O)-R^{60}-]_w-C(=O)-NH-R^{20}-N=C=O\}_z \tag{18b}$$

en la que

10

15

30

40

45

55

w es un número entero de 1 a 100;

cada R¹³ comprende de forma independiente alcanodiilo C₂₋₁₀;

cada R²⁰ comprende de forma independiente un núcleo de diisocianato; 20

cada R³⁰ comprende de forma independiente al menos un grupo terminal de aceptor de Michael;

cada R⁵⁰ comprende de forma independiente un núcleo de un prepolímero que contiene azufre;

cada R⁶⁰ comprende de forma independiente un resto que tiene la estructura de la Fórmula (14);

25
$$-O-R^{13}-O-(CH_2)_2-S-R^{50}-S-(CH_2)_2-O-R^{13}-O-$$
 (14)

B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización z-valente B(-V)z en la que,

z es un número entero de 3 a 6; y

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

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

En determinadas realizaciones de la Fórmula (18a) y la Fórmula (18b), cada R⁵⁰ procede de un politioéter. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, cada R⁵⁰ tiene la estructura de la Fórmula (6): 35

$$-R^{1}-[-S-(CH_{2})_{p}-O-(R^{2}-O)_{m}-(CH_{2})_{2}-S-R^{1}]_{n}-$$
(6)

en la que

cada R^1 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, y -[(-CHR³-)_s-X-]_g-(CHR₃-)_r, en la 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 R3 está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno y metilo; y cada X está seleccionado de forma independiente entre -O-, -S-, -NR-, en la que

50 R está seleccionado entre hidrógeno y metilo;

cada R² está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄ y -[(-CHR³-)_s-X-]_q-(CHR³₃-)_r, en la que s, q, r, R³, y X son como se define para R¹; 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.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (18a) y la Fórmula (18b), w es un número entero de 2-50, y en determinadas realizaciones de 2-20.

60 En determinadas realizaciones, un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende el producto de reacción de los reaccionantes que comprenden un aducto que contiene azufre con terminación de hidroxi y un diisocianato.

En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre con terminación de hidróxido y un diisocianato se 65 hacen reaccionar en un relación molar de forma que el aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende unidades alternantes de resto que contiene azufre y un diisocianato. En determinadas realizaciones, un

aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende el producto de reacción de reaccionantes que comprenden Permapol® con terminación de hidróxido 3.1E y un diisocianato tal como un diisocianato cicloalifático.

Los aductos que contienen uretano con terminación de isocianato se pueden sintetizar por medio de reacción, por ejemplo, de un diisocianato con un aducto que contiene azufre con terminación apropiada tal como, por ejemplo, un aducto que contiene azufre con terminación de hidróxido, a una temperatura apropiada tal como de 50 °C a 100 °C, durante un tiempo apropiado tal como de 1 hora a 4 horas, en presencia de un catalizador de radicales libres, tal como 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo). Los expertos en la técnica pueden determinar las condiciones de reacción apropiadas.

En determinadas realizaciones, los aductos que contienen azufre proporcionados por medio de la presente divulgación comprenden grupos terminales hidróxido que son reactivos con grupos isocianato y pueden hacerse reaccionar directamente con un poliisocianato, tal como un diisocianato, para proporcionar aductos que contienen uretano con terminación de isocianato, útiles en la formación de prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionados por medio de la presente divulgación.

En determinadas realizaciones, se puede funcionalizar un aducto que contiene azufre para proporcionar grupos suficientemente reactivos con los grupos isocianato. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, los aductos que contienen azufre con terminación de tiol proporcionan precursores apropiados para formar prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael de la presente divulgación. En determinadas realizaciones, se puede hacer reaccionar un aducto que contiene azufre con terminación de tiol con un compuesto que tiene un grupo reactivo con un grupo alquenilo y un grupo hidróxido. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen éteres hidroxi vinílicos.

En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre con terminación de hidróxido comprende un poli(aducto de éter) con terminación de hidróxido, tal como un poli(aducto de tioéter) con terminación de hidróxido de Fórmula (19a), un poli(aducto de tioéter) con terminación de hidróxido de Fórmula (19b) o una combinación de los mismos:

$$R^6-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)m-(CH_2)_2-S-R^1-]n-S-R^6$$
 (19a)

$$\{R^6-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V'-\}_zB$$
 (19b)

en las que R¹, R², m, n y p son como se define en la presente memoria, y cada R⁶ es un resto que comprende un grupo terminal hidróxido.

En determinadas realizaciones, cada R6 procede de un éter hidroxi vinílico y tiene la estructura de la Fórmula (20):

$$-CH_2-CH_2-O-R^{13}-OH$$
 (20)

15

25

30

50

en la que R³ es alcanodiilo C2-10. En determinadas realizaciones, R¹3 es -(CH2)4-.

Los aductos que contienen uretano con terminación de isocianato se pueden preparar por medio de reacción de un poliisocianato con un aducto que contiene azufre que comprende grupos terminales reactivos con grupos isocianato tales como los grupos terminales hidróxido. Un poliisocianato puede ser difuncional, n-funcional en el que n es un número entero de 3 a 6, o una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, un poliisocianato es difuncional y hace referencia a un diisocianato. Un diisocianato puede ser alifático, alicíclico o aromático.

Los ejemplos de diisocianatos alifáticos apropiados incluyen diisocianato de 1,6-hexametileno, 1,5-diisocianato-2metilpentano, metil-2,6-diisocianatohexanoato, bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1.6-diisocianto 2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato de 2,4,4-trimetilhexano, bis(isocianatometil)ciclo[2.2.1]heptano, 1,3,3-trimetil-1-(isocianatometil)-5-isocianatociclohexano, 1.8-diisocianatooctahidro-4,7-metano-1H-indenodimetilo 55 2.4-dimetiloctano. diisocianato de 1.1'-metilenbis(4isocianatociclohexano) y diisocianato de 4,4-metilen diciclohexilo) (H₁₂MDI). Los ejemplos de diisocianatos aromáticos apropiados incluyen diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,6-tolueno (2,6-TDI), diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI, 1,5-diisocianatonaftaleno, 4,4'diisocianato de óxido de difenilo, diisocianato de 4.4'-metildifenilo (4.4-MDI), diisocianato de 2.4'-metilendifenilo (2.4-60 MDI), 2,2'-diisocianatodifenilmetano (2,2-MDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de 3,3'-dimetil-4,4'bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, 1-[(2,4-diisocianatofenil)metil)]-3-isocianato-2-metil benceno y diisocianato de 2,4,6-triisopropil-m-fenileno.

Los ejemplos de diisocianatos alicíclicos apropiados a partir de los cuales se pueden seleccionar los diisocianatos incluyen diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano,

bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatometil-biciclo[2.2.1]heptano, 2-isocianatometil-biciclo[2.2.1]heptano, 2-isocianatometil-biciclo[2.2.1]heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]heptano.

Los ejemplos de diisocianatos aromáticos apropiados en los cuales los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático incluyen, pero sin limitarse a, bis(isocianatoetil)benceno, diisocianato de α,α,α΄,α΄tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, éter bis(isocianatometil)difenílico, bis(isocianatoetil)ftalato y 2,5-di(isocianatometil)furano. Los diisocianatos aromáticos que tienen grupos isocianato unidos directamente al anillo aromático incluyen diisocianato de fenileno, diisocianato de etilfenileno, diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato de dimetilfenileno, diisocianato de dietilfenileno, diisocianato de diisopropilfenileno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de metilnaftaleno, diisocianato de 4.4'-difenilmetano. bis(3-metil4-isocianatofenil)metano. diisocianato bifenilo. 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, diisocianato bis(isocianatofenil)etileno, de difeniléter, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter),1,3-propilenglicol, diisocianato benzofenona, de diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol, diisocianato de dilcorocarbazol, diisocianato de 4,4'difenilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno.

10

15

30

40

45

Otros ejemplos de diisocianatos apropiados incluyen diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato 1,4-fenileno, diisocianato de 2,6-tolueno (2,6-TDI), diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI, 1,5-diisocianato naftaleno, 4,4'-diisocianato de óxido de difenilo, diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (4,4-MDI), diisocianato de 2,4'-metilendifenilo (2,4-MDI), 2,2'-diisocianatodifenilmetano (2,2-MDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetox-4,4'-bifenileno, 1-[2,4-diisocianatofenil)metil]-3-isocianato-2-metilbenceno, diisocianato de 2,4,6-triisopropil-m-fenileno, diisocianato de 4,4-metilen diciclohexilo (H₁₂MDI) y una combinación de cualquiera de los anteriores.

Ejemplos adicionales de diisocianatos aromáticos apropiados incluyen diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,6-tolueno (2,6-TDI), diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI, 1,5-diisocianato de naftaleno, 4,4'-diisocianato de óxido de difenilo, diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (4,4-MDI), diisocianato de 2,4'-metilendifenilo (2,4-MDI), 2,2'-diisocianatodifenilmetano (2,2-MDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, 1-[(2,4-diisocianatofenil)metil]-3-isocianato-2-metil benceno y diisocianato de 2,4,6-triisopropil-m-fenileno.

Los aductos que contienen uretano con terminación de isocianato se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un aducto que contiene azufre con terminación de hidróxido, tal como los politioéteres con terminación de hidróxido de Fórmula (12a) y Fórmula (12b) con un compuesto que tiene un grupo terminal isocianato y un grupo que es reactivo con los grupos terminales hidróxido de los politioéteres de Fórmula (19a) y Fórmula (19b), tal como un diisocianato.

En determinadas realizaciones, los aductos de politioéter que contienen uretano con terminación de isocianato se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un aducto de politioéter con terminación de hidróxido de Fórmula (19a) o Fórmula (19b) con un diisocianato tal como TDI, Isonate™ 143 I (diisocianato de difenilmeteno modificado con policarbodiimida), Desmodur® N3400 (1,3-diazetidin-2,4-diona, 1,3-bis(6-isocianatohexilo)-), IDPI (diisocianato de isoforona) o Desmodur® W (H12MDI) opcionalmente en presencia de un catalizador tal como dilaurato de dibutilestaño en un disolvente orgánico tal como cloruro de benzoílo a una temperatura de 70 °C a 80 °C para proporcionar el poli(aducto de tioéter) que contiene uretano con terminación de isocianato correspondiente de Fórmula (13a), (13b), (15a) y (15b).

50 En determinadas realizaciones, el resto -C(=O)-NH-R²⁰-NH-C(=O)- puede proceder de un diisocianato de Fórmula (21):

$$O=C=N-R^{20}-N=C=O$$
 (21)

55 En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre con terminación de hidróxido comprende un producto de reacción de reaccionantes que comprende un aducto que contiene azufre con terminación de tiol y un éter hidroxi vinílico.

En determinadas realizaciones, el prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol comprende un prepolímero de politioéter con terminación de tiol, un prepolímero de polisulfuro con terminación de tiol o una combinación de los mismos.

Los prepolímeros que contienen azufre con terminación de tiol apropiados para su uso en la preparación de los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael incluyen cualquiera de los divulgados en la presente memoria, tal como los polímeros que contienen azufre con terminación de tiol de Fórmula (6), Fórmula (7a) y Fórmula (7b).

En determinadas realizaciones, el aducto que contiene azufre con terminación de hidróxido se puede formar mediante reacción de un aducto que contiene azufre con terminación de tiol con un éter hidroxi vinílico.

En determinadas realizaciones, los éteres hidroxi vinílicos se pueden usar para funcionalizar un aducto que contiene azufre con terminación de tiol con un grupo reactivo con un grupo isocianato. En determinadas realizaciones, el éter vinílico con funcionalidad hidróxido tiene la estructura de la Fórmula (22):

$$CH2=CH-O-(CH2)t-OH (22)$$

10 en la que t es un número entero de 2 a 10.

5

15

20

25

30

35

40

Los ejemplos de éteres vinílicos con funcionalidad de hidróxido apropiados útiles para la reacción con prepolímeros que contienen azufre con terminación de tiol incluyen éter monovinílico de 1,4-ciclohexano dimetilol, éter 1-metil-3-hiudroxipropil vinílico, éter 4-hidroxibutil vinílico y una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, el éter vinílico con funcionalidad hidróxido es éter 4-hidroxibutil vinílico.

En determinadas realizaciones, los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael se pueden preparar en una reacción de tres etapas. La secuencia de reacción implica proporcionar un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato seguido de protección terminal de los grupos terminales de isocianato con un aceptor polifuncional de Michael. El experto en la técnica apreciará que se pueden emplear otras químicas para sinterizar los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael divulgados. Por ejemplo, en lugar de usar un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol, se puede usar un prepolímero que contiene azufre con terminación de alquenilo y unirlo a un polisocianato por medio de una diamina. De este modo, los métodos sintéticos, los precursores y los intermedios apropiados proporcionaron que e prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael comprenda una cadena principal que contiene azufre que tiene grupos uretano con protección terminal con un aceptor de Michael polifuncional.

En una primera etapa, se puede hacer reaccionar un aducto que contiene azufre con terminación de tiol con un éter hidroxi vinílico para proporcionar un aducto que contiene azufre con terminación de hidróxido. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura elevada en presencia de un iniciador de radicales libres.

En una segunda etapa, el aducto que contiene azufre con terminación de hidróxido puede hacerse reaccionar con un poliisocianato tal como un diisocianato para proporcionar un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura elevada en presencia de un catalizador de estaño.

En una tercer etapa, el aducto que contiene uretano con terminación de isocianato puede hacerse reaccionar con un aceptor de Michael polifuncional para proporcionar un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael de la presente divulgación. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura elevada en presencia de un catalizador de estaño.

Un ejemplo de secuencia de reacción apropiada se proporciona a continuación:

en la que R¹³, R²⁰, R³⁰, R⁵⁰ y R⁶⁰ son como se define en la presente memoria. Un ejemplo de la secuencia de reacción se muestra en la Figura 1. La secuencia de reacción ilustrada anteriormente y en la Figura 1 comienza con la reacción de un ditiol En determinadas realizaciones, la reacción puede dar comienzo con un politiol tal como un tritiol, o con una mezcla de politioles tales como una combinación de ditioles y tritioles.

Las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación comprenden uno o más catalizadores de fosfina tales como catalizadores de fosfina terciaria.

En determinadas realizaciones, un catalizador de fosfina tiene la estructura de la Fórmula (23):

$$R^2-P(-R^1)(-R^3)$$
 (23)

en la que R^1 , R^2 y R^3 están seleccionados cada uno de forma independiente entre alquilo C_{1-12} , alquilo C_{1-12} sustituido, arilo C_{6-12} , arilo C_{6-12} sustituido, cicloalquilo C_{3-12} , cicloalquilo C_{3-12} sustituido, arilalquilo C_{6-12} y arilalquilo C_{6-12} sustituido. En determinadas realizaciones, R^1 , R^2 y R^3 están seleccionados de forma independiente entre alquilo C_{1-6} y alquilo C_{1-6} con sustitución de hidróxilo. En determinadas realizaciones, R^1 , R^2 y R^3 están seleccionados de forma independiente entre alquilo C_{1-6} , y en determinadas realizaciones alquilo C_{1-6} con sustitución de n-hidroxilo.

En determinadas realizaciones, un catalizador de fosfina comprende una fosfina tri-sustituida que tiene al menos un sustituyente que es un grupo alquilo. Los otros sustituyentes sobre la fosfina pueden ser cualquiera combinación de grupos arilo, cicloalquilo y/o alquilo. Por ejemplo, dos sustituyentes sobre la fosfina pueden ser grupos alquilo que tienen cuatro o más átomos de carbono, con frecuencia seis o más átomos de carbono, y un sustituyente puede ser un grupo arilo. Alternativamente, los tres sustituyentes pueden ser grupos alquilo, tales como grupos alquilo que tienen seis o más átomos de carbono. Los ejemplos apropiados de catalizadores de fosfina incluyen tributilfosfina, triisobutilfosfina, butilfosfina-tri-terciaria, trioctil fosfina, tris(2,4,4-trimetilfenil)fosfina, triciclopentilfosfina, triciclopentilfosfina, triciclopentilfosfina, trifenil fosfina y dimetil fenil fosfina.

En determinadas realizaciones, un catalizador de fosfina apropiado incluye un catalizador de alquil C_{1-6} fosfina con sustitución de hidroxilo en el que cada uno de R^1 , R^2 y R^3 tiene la estructura $HO-(CH_2)_n$ - en la que n es un número entero de 1 a 6. En determinadas realizaciones, el catalizador de fosfina está seleccionado entre tris(2-hidroxietil)fosfina, tris(3-hidroxipropil)fosfina, tris(4-hidroxibutil)fosfina, tris(5-hidroxipentil)fosfina y tris(6-hidroxibexil)fosfina.

Los catalizadores de fosfina se encuentran comercialmente disponibles o se pueden preparar de acuerdo con métodos sintéticos convencionales tales como alquilhalogenuros de reacción de Grignard con tricloruro de fósforo o adición catalítica de alquenos a fosfina.

Se puede usar un catalizador de fosfina en una cantidad suficiente para permitir o acelerar la reacción de

40

10

25

30

35

cualesquiera grupos funcionales reactivos en la mezcla de reacción. La cantidad puede variar sobre la base de la química de los reaccionantes implicados, pero normalmente la cantidad de fosfina tri-sustituida en el método de la presente invención es de un 0,1 a un 10 por ciento en moles, basado en el peso total de los sólidos de resina en la mezcla de reacción.

Las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación pueden además comprender uno o más compuestos de aceptor de Michael y/o uno o más politioles.

10

Cuando la composición comprende un aceptor de Michael monomérico polifuncional, se puede usar cualquier aceptor de Michael monomérico que tenga al menos dos grupos de aceptor de Michael tales como, por ejemplo, divinil sulfona u otros aceptores de Michael incluyendo cualesquiera de los divulgados en la presente memoria.

15

Un compuesto de aceptor de Michael polifuncional tiene al menos dos grupos de aceptor de Michael. Un aceptor de Michael polifuncional puede tener una funcionalidad media de aceptor de Michael 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, el aceptor de Michael polifuncional es difuncional, tal como, divinil cetona y divinil sulfona. Un compuesto de aceptor de Michael que tiene una funcionalidad mayor de dos se puede preparar por medio de reacción de un compuesto que tiene un grupo de aceptor de Michael y un grupo reactivo con grupos terminales de un agente de polifuncionalización tal como los divulgados en la presente memoria, usando las condiciones de reacción apropiadas.

20

En determinadas realizaciones en las que se usa el compuesto de aceptor de Michael, el peso molecular del aceptor de Michael es menor de 600 Dalton, menor de 400 Dalton, y en determinadas realizaciones, menor de 200 Dalton.

25

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

30

Un politiol puede ser una molécula pequeña tal como un compuesto que tiene un peso molecular menor de 400 Dalton, un prepolímero o una combinación de los mismos. Por ejemplo, un politiol puede ser un ditiol de Fórmula (16), tal como, por ejemplo, DMDO, un politiol de Fórmula (18) o una combinación de cualquiera de los anteriores.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más componentes adicionales apropiados para su uso en sellantes aeroespaciales y la selección y las cantidades dependen al menos en parte de las características de rendimiento deseadas del sellante curado bajo las condiciones de uso.

35

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden uno o más promotores de adhesión. Uno o más promotores de adhesión pueden estar presentes en una cantidad de un 0,1 % en peso a un 15 % en peso de una composición, menos de un 5 % en peso, menos de un 2 % en peso, y en determinadas realizaciones, menos de un 1 % en peso, basado en el peso total seco de la composición. Los ejemplos de promotores de adhesión incluyen sustancias fenólicas, tales como resina fenólica Methylon®, y organosilanos, tales como silanos con funcionalidad epoxi, mercapto o amino, tales como Silquest® A-187 y Silquest® A-1100. Se conocen otros promotores de adhesión útiles en la técnica.

45

50

Las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación pueden comprender uno o más tipos diferentes de cargas. Las cargas apropiadas incluyen las usadas comúnmente en la técnica, incluyendo cargas inorgánicas, tales como negro de carbono y carbonato de calcio (CaCO₃), sílice, polvos poliméricos, y cargas de peso ligero. Las cargas de peso ligero apropiadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la patente de Estados Unidos Nº. 6.525.168. En determinadas realizaciones, una composición incluye 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 medio de la presente divulgación pueden además incluir uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, aceleradores, retardadores de llama, promotores de adhesión, disolventes, agentes de enmascarado, o una combinación de cualquiera de los anteriores. Como puede apreciarse, las cargas y los aditivos empleados en la composición puede estar seleccionados para que sean compatibles unos con otros así como el componente polimérico, agente de curado y o catalizador.

55

60

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación incluyen partículas de carga de baja densidad. Tal y como se usa en la presente memoria, baja densidad, cuando se usa con referencia a dichas partículas significa que las partículas tienen un peso específico de no más de 0,7, en determinadas realizaciones, no más de 0,25 y en determinadas realizaciones, no más de 0,1. Las partículas de carga de peso ligero con frecuencia pertenecen a dos categorías - microesferas y partículas amorfas. El peso específico de las microesferas puede variar de 0,1 a 0,7 y incluir, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliacrilatos y poliolefinas, y microesferas de sílice que tienen tamaños de partícula que varían de 5 a 100 micrómetros y un peso específico de 0,25 (Eccospheres®). Otros ejemplos incluyen microesferas de alúmina/sílice que tienen tamaños de partícula dentro del intervalo de 5 a 300 micrómetros y un peso específico de 0,7 (Fillite®),

microesferas de silicato de aluminio que tienen un peso específico de 0,45 a 0,7 (Z-Light®), microesferas de copolímero de polivinildeno revestido con carbonato de calcio que tienen un peso específico de 0,13 (Dualite® 6001AE) y microesferas copoliméricas de acrilonitrilo revestido con carbonato de calcio tales como Dualite® E135, que tienen un tamaño medio de partícula de 40 µm y una densidad de 0,135 g/cc (Henkel). Las cargas apropiadas para disminuir el peso específico de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas tales como microesferas Expancel® (disponible en Akzo Nobel) o microesferas poliméricas de baja densidad Dualite® (disponible en Henkel). En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación incluyen partículas de carga de peso ligero que comprenden una superficie exterior revestida con un revestimiento fino, tal como las descritas en la Publicación de Estados Unidos Nº. 2010/0041839 en los párrafos [0016]-[0052].

10

15

20

25

35

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 0,7 % en peso y en determinadas realizaciones, menos de un 0,5 % en peso de una composición, en la que el % en peso está basado en el peso total de sólidos secos de la composición.

Los ejemplos de cargas eléctricamente no conductoras incluyen materiales tales como, pero sin limitarse a, carbonato de calcio, mica, poliamida, sílice pirógena, polvo de tamiz molecular, microesferas, dióxido de titanio, tizas, negros alcalinos, celulosa, sulfuro de cinc, baritina, óxidos alcalino térreos, hidróxidos alcalino térreos y similares. Las cargas también incluyen materiales de elevada separación de banda tales como sulfuro de cinc y compuestos de bario inorgánicos. En determinadas realizaciones, la composición de base eléctricamente conductora puede comprender una cantidad de carga eléctricamente no conductora 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, la composición de agente de curado puede comprender una cantidad de carga eléctricamente no conductora 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 curado

Las cargas de baja densidad pueden reducir el peso específico de la composición. En determinadas realizaciones, el peso específico de la composición es de 0,8 a 1, de 0,7 a 0,9, de 0,75 a 0,85 y en determinadas realizaciones, es de un 0,8. En determinadas realizaciones, el peso específico de la composición es menor de 0,9, menor de 0,8, menor de 0,75, menor de 0,75, menor de 0,65, menor de 0,65, y en determinadas realizaciones, menor de 0,55.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación comprenden una carga eléctricamente conductora. Se pueden impartir conductividad eléctrica y eficacia de blindaje EMI/RFI a la composición mediante la incorporación de materiales conductores dentro del polímero. Los elementos conductores pueden incluir, por ejemplo, partículas metálicas o metalizadas, tejidos, mallas metálicas, fibras y combinaciones de los mismos. El metal puede estar en forma de, por ejemplo, filamentos, partículas, escamas o esferas. Los ejemplos de metales incluyen cobre, níquel, plata, aluminio, estaño y acero. Otros materiales conductores que se pueden usar para conferir eficacia de blindaje EMI/RFI a las composiciones poliméricas incluyen partículas conductoras o fibras que comprenden carbono o grafito. También se pueden usar polímeros conductores tales como politiofenos, polipirroles, polianilina, poli(p-fenilen) vinileno, poli(sulfuro de fenileno), polifenileno y poliacetileno.

Las cargas usadas para conferir conductividad eléctrica y eficacia de blindaje EMI/RFI a las composiciones 45 poliméricas se conocen bien en la técnica. Los ejemplos de carga eléctricamente conductoras incluyen cargas basadas en metales nobles eléctricamente conductoras tales como plata pura; metales nobles con metalizado noble tales como oro metalizado con plata; metales no nobles metalizados con metales nobles tales como cobre metalizado con plata, níquel o aluminio, por ejemplo, partículas de núcleo de aluminio metalizado con plata o 50 partículas de cobre metalizadas con platino; vidrio, plástico o cerámica metalizados con un metal noble tal como microesferas de vidrio metalizadas con plata, microesferas de plástico metalizadas con un metal noble o aluminio metalizado con un metal noble; mica metalizada con un metal noble; y otras cargas conductoras de metal noble. Los materiales basados en metal no noble también se pueden usar e incluyen, por ejemplo, metales no nobles metalizados con metales no nobles tales como partículas de hierro revestidas de cobre o cobre metalizado con níquel; metales no nobles, por ejemplo, cobre, aluminio, níquel, cobalto; no metales metalizados con metales no 55 nobles, por ejemplo, grafito metalizado con níquel y materiales no metálico tales como negro de carbono y grafito. También se pueden usar combinaciones de cargas eléctricamente conductoras para cumplir con la conductividad, eficacia de blindaje EMI/RFI, dureza y otras propiedades deseadas, apropiadas para una aplicación particular.

La forma y tamaño de las cargas eléctricamente conductoras usadas en las composiciones de la presente divulgación puede ser cualquier forma y tamaño apropiados para conferir la eficacia de blindaje EMI/RFI a la composición curada. Por ejemplo, las cargas pueden ser de cualquier forma que se use generalmente en la fabricación de cargas eléctricamente conductoras, incluyendo esférica, con forma de escamas, plaqueta, partícula, polvo, irregular, fibra y similares. En determinadas composiciones sellantes de la divulgación, una composición de base puede comprender grafito revestido con Ni como partícula, polvo o escama. En determinadas realizaciones, la cantidad de grafito revestido con Ni en la composición de base puede variar de un 40 % en peso a un 80 % en peso,

y en determinadas realizaciones, puede variar 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 eléctricamente conductora puede comprender fibra de Ni. La fibra de Ni puede tener un diámetro que varía de 10 µm a 50 µm y tener 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.

Las fibras de carbono, en particular las fibras de carbono grafitizadas, también se pueden usar para conferir conductividad eléctrica a las composiciones de la presente divulgación. Las fibras de carbono formadas por medio de métodos de pirólisis en fase de vapor y grafitizadas por medio de tratamiento térmico y que son huecas o sólidas con un diámetro de fibra que varía de 0,1 micrómetros a varios micrómetros, tienen una elevada conductividad eléctrica. Como se divulga en la patente de Estados Unidos Nº. 6.184.280, las microfibras de carbono, nanotubos o fibrillas de carbono que tienen un diámetro externo menor de 0,1 μm a decenas de nanómetros se pueden usar como cargas eléctricamente conductoras. Un ejemplo de fibra de carbono grafitizada apropiada 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 medio de partícula de una carga eléctricamente conductora puede estar dentro de un intervalo útil para conferir conductividad eléctrica a una composición basada en polímero. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el tamaño de partícula de uno o más cargas puede variar de 0,25 μm a 250 μm, en determinadas realizaciones puede variar de 0,25 μm a 75 μm, y en determinadas realizaciones puede variar de 0,25 μm a 60 μm. En determinadas realizaciones, la composición de la presente divulgación puede comprender Ketjen Black EC-600 JD (Akzo Nobel, Inc., Chicago, IL), un negro de carbono eléctricamente conductor caracterizado por una absorción de yodo de 1000-11500 mg/g (método de ensayo Jo/84-5), y un volumen de poro de 480-510 cm³/100 gm (absorción DBP, KTM 81-3504). En determinadas realizaciones, la carga de negro de carbono eléctricamente conductora es Black Pearls 2000 (Cabot Corporation, Boston, Mass.).

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

Las composiciones de la presente divulgación pueden comprender más de una carga eléctricamente conductora y más de un carga eléctricamente conductora puede ser de materiales y/o formas iguales o diferentes. Por ejemplo, la composición sellante puede comprender fibras de Ni eléctricamente conductoras, y grafito revestido de Ni eléctricamente conductor en forma de polvo, partículas o escamas. La cantidad y tipo de la carga eléctricamente conductora puede seleccionarse para producir una composición sellante que, cuando se somete a curado, exhibe una resistencia de lámina (resistencia de cuatro puntos) menor de 0,50 Ω/cm², y en determinadas realizaciones, una resistencia de lámina menor de 0,15 Ω/cm². La cantidad y tipo de la carga puede también seleccionarse para proporcionar un blindaje EMI/RFI eficaz en un intervalo de frecuencias de 1 MHz a 18 GHz para una apertura sellada usando una composición sellante de la presente divulgación.

La corrosión galvánica de superficies metálicas disimilares y las composiciones conductoras de la presente invención se puede minimizar o evitar mediante la adición de inhibidores de corrosión a la composición, y/o seleccionando las cargas conductoras apropiadas. En determinadas realizaciones, los inhibidores de corrosión incluyen cromato de estroncio, cromato de calcio, cromato de magnesio y combinaciones de los mismos. La patente de Estados Unidos Nº. 5.284.888 y la patente de Estados Unidos Nº. 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 agente de neutralización de oxígeno tal como Zn como inhibidor de corrosión. En determinadas realizaciones, el inhibidor de corrosión puede comprender menos de un 10 % en peso del peso total de la composición eléctricamente conductora. En determinadas realizaciones, el inhibidor de corrosión puede comprender una cantidad que varía de un 2 % en peso a un 8 % en peso del peso total de la composición eléctricamente conductora. La corrosión entre superficies metálicas disimilares también se puede minimizar o evitar mediante la selección del tipo, cantidad y propiedades apropiadas de las cargas conductoras que comprenden la composición.

En determinadas realizaciones, los prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael y los prepolímeros con terminación de tiol comprenden de un 50 % en peso a un 90 % en peso de una composición, de un 60 % en peso a un 90 % en peso, de un 70 % en peso a un 90 % en peso, y en determinadas realizaciones, de un 80 % en peso a un 90 % en peso de la composición, donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos secos de la composición.

Las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación se pueden usar, por ejemplo, en sellantes, revestimientos, encapsulantes y composiciones de encapsulado. Un sellante incluye una composición capaz de producir una película o un revestimiento que tiene la capacidad de resistir condiciones operacionales, tales como humedad y temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de los materiales, tales como agua, combustibles, 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 aspecto, adhesión, capacidad de humectación, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, resistencia a combustibles y/o resistencia a la abrasión. Una composición de encapsulado incluye un material útil en un conjunto electrónico para proporcionar resistencia a golpes y vibraciones y para excluir la humedad y los agentes corrosivos. En determinadas realizaciones, las composiciones sellantes proporcionadas por medio de la presente divulgación son útiles, por ejemplo, en sellantes aeroespaciales y como revestimientos para tanques de combustible.

En determinadas realizaciones, las composiciones, tales como sellantes, se pueden proporcionar en forma de composiciones de multi-envase, tales como composiciones de dos envases, en las que un envase comprende uno o más componentes que comprenden al menos dos grupos terminales reactivos con grupos de aceptor de Michael y un segundo envase comprende uno o más aceptores de Michael. Los aditivos y/o otros materiales se pueden añadir a cualquiera o ambos envases según se desee o resulte necesario. Los dos envases se pueden combinar y mezclar antes de su uso. En determinadas realizaciones, el período de caducidad de la composición combinada es de al menos 12 horas, al menos 24 horas, al menos 48 horas, y en determinadas realizaciones, más de 48 horas.

20

25

30

35

10

15

En las composiciones de dos partes, uno o más catalizadores de fosfina de liberación controlada se pueden incluir en cualquier componente o en ambos componentes. En determinadas realizaciones, el catalizador de fosfina de liberación controlada puede ser un tercer componente que se mezcla con un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol y un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael antes del uso. En determinadas realizaciones, las composiciones se pueden proporcionar en forma de composición de una parte. Dichas composiciones de una parte se mantienen y almacenan en condiciones tales que no se produce la liberación sustancial del catalizador de liberación controlada. Por ejemplo, una composición que comprende un catalizador de liberación de humedad, a partir de radiación UV, se puede sellar con respecto a la humedad y se puede congelar, y se puede almacenar un encapsulante de matriz a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión del polímero de encapsulante de matriz.

Las composiciones, incluyendo los sellantes, proporcionados por medio de la presente divulgación pueden aplicarse a cualquiera de diversos sustratos. Los ejemplos de sustratos a los cuales se puede aplicar la composición incluyen metales tales como titanio, acero inoxidable y aluminio, cualquiera de los cuales puede anodizarse, imprimarse, revestirse con un revestimiento orgánico o con cromato; epoxi; uretano; grafito; material compuesto de fibra de vidrio; Kevlar®; materiales acrílicos; y policarbonatos. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación se pueden aplicar a un revestimiento sobre un sustrato, tal como un revestimiento de poliuretano.

Las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación se pueden aplicar directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa subyacente por medio de cualquier proceso de revestimiento apropiados conocido por los expertos en la técnica.

Además, los métodos se proporcionan para el sellado de una abertura que utiliza una composición proporcionada por medio de la presente divulgación. Los métodos comprende, por ejemplo, aplicar una composición proporcionada por medio de la presente divulgación a una superficie para sellar una abertura, y curar la composición. En determinadas realizaciones, un método para sellar una abertura comprende (a) aplicar una composición sellante proporcionada por medio de la presente divulgación a una o más superficies que definen la abertura y (c) curar el sellante, para proporcionar una abertura sellada.

50

55

60

45

En determinadas realizaciones, los métodos de uso de la composición proporcionada por medio de la presente divulgación comprenden aplicar una composición a un sustrato; y permitir el curado de la composición para proporcionar un sellante curado. En determinadas realizaciones, los métodos de uso de la composición proporcionada por medio de la presente divulgación comprenden aplicar una composición a un sustrato, en el que el catalizador de fosfina comprende un catalizador de fosfina encapsulado de liberación controlada; activar el catalizador de fosfina; y permitir que la composición experimente curado para proporcionar un sellante curado.

En determinadas realizaciones, la composición se puede curar en condiciones ambientales, en las que las condiciones ambientales hacen referencia a una temperatura de 20 °C a 25 °C y humedad atmosférica. En determinadas realizaciones, la composición se puede curar en condiciones que engloban 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, la composición se puede curar a una temperatura más elevada tal como al menos 30 °C, al menos 40 °C, y en determinadas realizaciones, al menos 50 °C. En determinadas realizaciones, la composición se puede curar a temperatura ambiente, por ejemplo, 25 °C. En determinadas realizaciones, la composición se puede curar tras exposición a radiación actínica, tal como radiación ultravioleta. También se apreciará que los métodos se pueden usar para sellar aberturas en vehículos aeroespaciales incluyen aeronaves y vehículos aeroespaciales.

En determinadas realizaciones, la composición lograr un curado carente de adhesión en menos de 1 hora, en menos de 2 horas, en menos de 4 horas, en menos de 6 horas, y en determinadas realizaciones, en menos de 412 horas, tras el tiempo de trabajo útil de la composición.

El tiempo para formar un sellado viable usando las composiciones curables de la presente invención puede depender de varios factores como se puede apreciar por parte de los expertos en la técnica, y tal y como se define por medio de los requisitos de las normas y especificaciones aplicables. En general, las composiciones curables de la presente divulgación desarrollan resistencia de adhesión en 24 horas a 30 horas, y el 90 % de la resistencia de adhesión completa se desarrolla en 2 días a 3 días, tras la aplicación a una superficie. En general, la resistencia de 10 adhesión completa así como otras propiedades de las composiciones curadas de la presente divulgación se desarrollan de forma completa en 7 días tras la mezcla y la aplicación de la composición curable a una superficie.

Para aplicaciones de sellante aeroespaciales, puede resultar deseable que el sellante cumpla los requisitos de Mil-S-22473E (Sellante Calidad E) a un espesor curado de 20 milésimas de pulgada (0.508 mm), exhibir un estiramiento mayor de un 200 %, una resistencia de tracción mayor de 250 psi (1,72 MPa), y excelente resistencia a combustibles, y mantener estas propiedades en un intervalo amplio de temperaturas de -67 °F (-55 °C) a 360 °F (182 °C). En general, el aspecto visual del sellante no es un atributo importante. Antes del curado, resulta deseable que los componentes mezclados tengan un tiempo de trabajo útil o un período de caducidad de al menos 24 horas y tengan un tiempo de curado dentro de 24 horas del período de caducidad. El tiempo de trabajo útil o el período de caducidad hace referencia al período de tiempo durante el cual la composición permanece apta para el trabajo y aplicación a temperatura ambiente una vez que se ha liberado el catalizador. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación, tras la liberación de la fosfina catalítica, tienen un período de caducidad de al menos 6 horas, al menos 12 horas, al menos 18 horas, al menos 24 horas, y en determinadas realizaciones, más de 24 horas. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación experimentan curado en menos de 6 horas tras el período de caducidad, en menos de 12 horas, en menos de 18 horas, en menos de 24 horas, en menos de 48 horas, y en determinadas realizaciones, en menos de 72 horas tras el tiempo de trabajo útil.

Las composiciones curadas divulgadas en la presente memoria, tal como sellantes curados, exhiben propiedades aceptables para su uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, resulta deseable que los sellantes usados en aviación y aplicaciones aeroespaciales exhiban las siguientes propiedades: resistencia al despegado mayor de 20 libras por pulgada lineal (pli) (3,57 kg/cm) en los sustratos 3265B de la Especificación de Material Aeroespacial determinado en condiciones secas, tras inmersión en JRF durante 7 días, y tras inmersión en una solución de 3 % de NaCl de acuerdo con las especificaciones de ensayo AMS 3265B; resistencia de tracción entre 300 libras por pulgada cuadrada (psi) (2,07 MPa) y 400 psi (2,76 MPa); resistencia al desgarro mayor de 50 libras por pulgada lineal (pli) (8,94 kg/cm); estiramiento entre un 250 % y un 300 %; y dureza mayor de 40 Durómetro A. Estas y otras propiedades del sellante curado apropiadas para aplicaciones de aviación y aeroespaciales se divulgan en AMS 3265B. También resulta deseable que, cuando se curan, las composiciones de la presente divulgación usadas en aplicaciones de aviación y de aeronaves exhiben un hinchamiento de volumen en porcentaje no mayor de un 25 % tras inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y presión ambiental en JRF Tipo 1. Otras propiedades, intervalos y/o valores umbral pueden resultar apropiados para otras aplicaciones sellantes.

En determinadas realizaciones, por tanto, las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación son resistentes a combustibles. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "resistente a combustibles" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se somete a curado, puede proporcionar un producto curado, tal como un sellante, que exhibe un hinchamiento de volumen en porcentaje no mayor de un 40 %, en algunos casos no mayor de un 25 %, en algunos casos no mayor de un 20 %, y en otros casos no mayor de un 10 %, tras inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiental en Jet Reference Fluid (JFR) de Tipo I, de acuerdo con los métodos similares a los descritos en ASTM D792 (American Society for Testing and Materials) o AMS 3269 (Aerospace Material Specification). Jet Referencce Fluid JRF Tipo 1, tal y como se emplea para la determinación de resistencia a combustibles, tiene la siguiente composición: tolueno: 28 ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 ± 1 % en volumen; isooctano: 38 ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: 1 ± 0,005 % en volumen (véase AMS 2629, expedido el 1 de julio, 1989, § 3.1.1., etc., disponible en SAE (Society of Automotive Engineers)).

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas en la presente memoria proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que exhibe un estiramiento de tracción de al menos un 100 % y una resistencia de tracción de al menos 400 psi (2,76 MPa) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en ASM 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, §7.7.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que exhibe un resistencia de cizalladura retardada mayor de 200 psi (1,38 MPa), tal como al menos 220 psi (1,52 MPa), al menos 250 psi (1,72 MPa), y, en algunos casos, al menos 400 psi (2,76 MPa), cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en SAE AS5127/1 párrafo 7,8.

En determinadas realizaciones, el sellante curado que comprende una composición proporcionada por la presente

34

60

65

15

20

25

30

35

40

45

50

55

divulgación cumple o supera los requisitos para sellantes aeroespaciales como se explica en AMS 3277.

También se divulgan las aberturas, incluyendo las aberturas de vehículos aeroespaciales, selladas con las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación.

5

10

15

20

En determinadas realizaciones, una composición sellante eléctricamente conductora proporcionada por medio de la presente divulgación exhibe las siguientes propiedades medidas a temperatura ambiente tras exposición a 500 °F (260 °C) durante 24 horas; una resistividad superficial menor de 1 ohm/cuadrado, una resistencia de tracción mayor de 200 psi (1,38 MPa), un estiramiento mayor de un 100 %, y un fallo cohesivo de un 100 %, medido de acuerdo con MIL-C-27725.

En determinadas realizaciones, el sellante curado proporcionado por medio de la presente divulgación exhibe las propiedades siguientes cuando se cura durante 2 días a temperatura ambiente, 1 día a 140 °F (60 °C), y 1 día a 200 °F (93 °C): un dureza en seco de 49, una resistencia de tracción de 428 psi (2,95 MPa) y un estiramiento de un 266 %; y tras 7 días en JRF, una dureza de 36, una resistencia de tracción de 312 psi (2,15 MPa) y un estiramiento de un 247 %.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación exhiben un dureza de Shore A (curado de 7 días) mayor de 10, mayor de 20, mayor de 30 y en determinadas realizaciones, mayor de 40; una resistencia de tracción mayor de 10 psi (0,07 MPa), mayor de 100 psi (0,7 MPa), mayor de 200 psi (1,4 MPa) y, en determinadas realizaciones, mayor de 500 psi (3,4 MPa); un estiramiento mayor de un 100 %, mayor de un 200 %, mayor de un 500 % y, en determinadas realizaciones, mayor de un 1.000 %; y un hinchamiento tras la exposición a JRF (7 días) menor de un 20 %.

25 Ejemplos

Ejemplo 1

Síntesis de Prepolímero de Politioéter con Terminación de Tiol

30

35

40

Se introdujeron cianurato de trialilo (6,0 libras (2,72 kg)) y dimercaptodioxaoctano (DMDO) (169 libras (76,7 kg)) en un reactor de 50 galones (189,3 litros). Se equipó el reactor con un agitador, adaptador de paso de gas y termómetro. Se comenzó la agitación. Se lavó abundantemente el reactor con nitrógeno seco. Se calentó la mezcla de reacción a 76 °C. Se introdujo una solución de iniciador de radicales Vazo®-67 en éter divinílico de etilen glicol (126 libras (57,1 kg)) en la mezcla de reacción durante un período de 2 horas mientras se mantuvo una temperatura de 66-76 °C. Tras la adición del éter divinílico, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción a 84 °C. Se enfrió la mezcla de reacción a 74 °C y se añadieron nueve partes de Vazo®-67 (total de 0,2 libras (0,09 kg)) con un intervalo de 1 hora mientras se mantuvo la temperatura en 74-77 °C. Se calentó posteriormente la mezcla de reacción a 100 °C durante 2 horas, se enfrió a 80 °C, y se evacuó a 68-80 °C/5-7 mm de Hg durante 1,75 horas para proporcionar un prepolímero con terminación de tiol.

Ejemplo 2

Síntesis de Prepolímero con Terminación de Vinil Sulfona

45

50

Se introdujeron el prepolímero del Ejemplo 1 con terminación de tiol (3332,4 g), divinil sulfona (260,53 g), tolueno (417,08 g) y Polycat® (1,80 g, disponible en Air Products and Chemicals) en un matraz de cinco litros equipado con un agitador mecánico y un termopar. Se homogeneizó la mezcla durante 5 horas. A continuación se calentó la mezcla a 95 °C a vacío para retirar el tolueno y Polycat® 8 para proporcionar un prepolímero de politioéter con terminación de vinil sulfonilo.

Ejemplo 3

Formulación de Sellante

55

60

Se introdujeron el prepolímero de politioéter con terminación de tiol del Ejemplo 2 (8,40 g), T-5314 (13,00 g, un prepolímero con terminación de tiol disponible en PRC.-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA) y Cytop® 208 (0,0642 g, trihidroxipropil fosfina, disponible en Cytec) en un recipiente de plástico de 60 gramos. Se homogeneizó la mezcla en un mezclador de alta velocidad durante 60 segundos a 2300 rpm. Se mantuvo la mezcla en el recipiente. Tras cuatro días, se curó la mezcla hasta una dureza de Shore A de 15.

Ejemplo Comparativo 4

Formulación de Sellante

65

Se introdujeron el prepolímero del Ejemplo 2 (8,40 g) y T-5314 (13,00 g, un prepolímero con terminación de tiol

disponible en PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA) en un recipiente de plástico de 60 gramos. Se homogeneizó la mezcla en un mezclador de alta velocidad durante 60 segundos a 2300 rpm. Se mantuvo la mezcla en el recipiente. Trascurridos 10 días, la mezcla quedó pastosa y no curada.

5 Ejemplo 5

Curado por Adición de Michael Catalizada

- Se preparó una composición mediante combinación de politioéteres con terminación de tiol (222,12 g; Permapol 3.1E, disponible en PRC-DeSoto International), HB-40 (5,29 g) y aceite de tung (2,84 g), Se combinaron 24,2 g de la composición de politioéter con un 0,04 % en peso de trioctilfosfina y posteriormente se mezcló con 0,80 g de vinil sulfona. Se dispersión una muestra del material y se permitió el curado a temperatura ambiente. La Figura 1 muestra la dureza medida durante el curado.
- 15 Finalmente, debería apreciarse que existen modos alternativos de implementar las realizaciones divulgadas en la presente memoria. Por consiguiente, las presentes realizaciones deben considerarse como ilustrativas y no restrictivas. Además, las reivindicaciones no se limitan a los detalles proporcionados en la presente memoria, y autorizan el alcance completo de las mismas y sus equivalentes.

20

REIVINDICACIONES

- 1. Una composición que comprende:
- un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael, en el que el aceptor de Michael se define como un grupo alquenilo próximo a un grupo atractor de electrones;
 - un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol; y
 - un catalizador de fosfina.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, en la que
 - (a) un prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael comprende un prepolímero que contiene azufre con terminación de vinil-sulfona: o
 - (b) un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol comprende un politioéter con terminación de tiol.

15

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael comprende un prepolímero de politioéter con terminación de aceptor de Michael de Fórmula (11a), un prepolímero de politioéter con terminación de aceptor de Michael (11b) o una combinación de los mismos:

20
$$R^6-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-R^6$$
 (11a)

$$\{R^6-S-R^1-[-S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V'-\}_z-B$$
 (11b)

en las que

25

cada R^1 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} , y -[(-CHR 3 -)_s-X-]_o-(-CHR 3 -)_r, en donde:

30 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 R³ está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno y metilo: y

cada X está seleccionado de forma independiente entre -O-, -S-, -NH- y -N(-CH₃)-;

35

cada R^2 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y -[(-CHR³-)_s-X-]_q-(-CHR³-)_r-,

en donde s, q, r, R³ y X son como se ha definido con anterioridad para R¹;

40 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 B(-V)z de polifuncionalización z-valente en donde:

45

z es un número entero de 3 a 6; y cada grupo 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 R⁶ es de forma independiente un resto que comprende un grupo de aceptor de Michael.

50

4. La composición de la reivindicación 3, en la que cada R⁶ tiene la estructura de la Fórmula (13a):

$$-CH2-CH2-S(O)2-R10-CH(OH)-R10-S(O)2-CH=CH2$$
 (13a)

- 55 en la que cada R¹⁰ está seleccionado de forma independiente entre alcandodiilo C₁₋₃.
 - 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael comprende los productos de reacción de los reaccionantes que comprenden:
- 60 (a) un prepolímero que contiene azufre, y
 - (b) un compuesto que tiene un grupo de aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con un grupo terminal del prepolímero que contiene azufre.
 - 6. La composición de la reivindicación 5, en la que,

65

(a) el prepolímero que contiene azufre comprende un politioéter con terminación de tiol y el grupo terminal es un

grupo tiol; o

(b) el prepolímero que contiene azufre comprende un politioéter con terminación de tiol seleccionado entre un polímero de politioéter con terminación de tiol de Fórmula (7a), un polímero de politioéter con terminación de tiol de Fórmula (7b) y una combinación de los mismos:

5

$$HS-R^{1}-[S-(CH_{2})_{p}-O-(R^{2}-O)_{m}-(CH_{2})_{2}-S-R^{1}-]_{n}-SH$$
 (7a)

$$\{HS-R^1-[S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_p-S-V'-\}_zB$$
 (7b)

10

en las que

cada R^1 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} , y -[(CHR³-)_s-X-]_o-(-CHR³-)_r-, en donde,

15

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;

20

25

cada R³ está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno y metilo; y cada X está seleccionado de forma independiente entre -O-, -S-, -NH- y -N(-CH₃)-;

cada R^2 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y -[(CHR³-)_s-X-]_q-(-CHR³-)_r-, en donde s, q, r, R³ y X son como se ha 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 B(-V)z de polifuncionalización z-valente en donde,

30

z es un número entero de 3 a 6; y cada -V es un grupo que comprende un grupo reactivo terminal con grupos tiol; y

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

35

- (c) el compuesto que comprende un grupo de aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con un grupo terminal del prepolímero que contiene azufre comprende un bis(sulfonil)alcanol, una bismaleimida o una combinación de los mismos;
- (d) el compuesto que comprende un grupo de aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con un grupo terminal del prepolímero que contiene azufre comprende 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol, 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen)bismaleimida o una combinación de los mismos.
- 7. La composición de la reivindicación 1, en la que el prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol comprende un politioéter con terminación de tiol seleccionado entre un polímero de politioéter con terminación de tiol de Fórmula (7a), un polímero de politioéter con terminación de tiol (7b), o una combinación de los mismos:

$$HS-R^{1}-[S-(CH_{2})_{p}-O-(R^{2}-O)_{m}-(CH_{2})_{2}-S-R^{1}-]_{n}-SH$$
 (7a)

$$\{HS-R^1-[S-(CH_2)_p-O-(R^2-O)_m-(CH_2)_2-S-R^1-]_n-S-V'-\}_zB$$
 (7b)

50

55

65

en las que

cada R^1 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y -[(CHR³-)_s-X-]_q-(-CHR³-)_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 R³ está seleccionado de forma independiente entre hidrógeno y metilo; y cada X está seleccionado de forma independiente entre -O-, -S-, -NH- y -N(-CH₃)-;

cada R^2 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y -[(CHR³-)_s-X-]_q-(-CHR³-)_r-, en donde s, q, r, R³ y X son como se ha definido para R¹; 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 B(-V)_z de polifuncionalización z-valente en donde,

z es un número entero de 3 a 6; y

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

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

- 8. La composición de la reivindicación 1, en la que el prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de 10 Michael comprende un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael.
 - 9. La composición de la reivindicación 1, en la que el prepolímero que contiene azufre con terminación de aceptor de Michael comprende un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael de Fórmula (13a), un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael de Fórmula (13b) o una combinación de los mismos:

$$R^{30}-C(=O)-NH-R^{20}-NH-C(=O)-[-R^{60}-C(=O)-NH-R^{20}-NH-C)=O)-]_{w}-R^{60}-C(=O)-NH-R^{20}-NH-C(=)-R^{30} \eqno(13a)$$

$$B\{-V'-S-R^{50}-S-(CH_2)_2-O-R^{13}-O-[-C(=O)-NH-R^{20}-NH-C(=O)-R^{60}-]_w-C(=O)-NH-R^{20}-NH-C(=O)-R^{20}\}_z \quad (13b)$$

20

15

5

en las que,

w es un número entero de 1 a 100;

cada R¹³ comprende de forma independiente alcanodiilo C₂₋₁₀;

25 cada R²⁰ comprende de forma independiente un núcleo de diisocianato;

cada R³⁰ comprende de forma independiente al menos un grupo terminal de aceptor de Michael;

cada R⁵⁰ comprende de forma independiente un núcleo de prepolímero que contiene azufre;

cada R⁶⁰ comprende de forma independiente un resto que tiene la estructura de Fórmula (14);

30
$$-O-R^{13}-O-(CH_2)_2-S-R^{50}-S-(CH_2)_2-O-R^{13}-O-$$
 (14)

B representa un núcleo de agente B(-V)z de polifuncionalización z-valente en donde,

z es un número entero de 3 a 6; y

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

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

10. La composición de la reivindicación 9, en la que cada R⁵⁰ tiene la estructura de la Fórmula (6):

35

40

$$-R^{1}-[-S-(CH_{2})_{p}-O-(R^{2}-O)_{m}-(CH_{2})_{2}-S-R^{1}]_{n}-$$
(6)

en la que,

cada R^1 está seleccionado de forma independiente entre n-alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y -[(-CHR³-)s-X-]q-(CHR³),-, 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;

50 cada R³ está seleccionado entre hidrógeno y metilo; y

cada X está seleccionado de forma independiente entre -O-, -S- y -NR-, en donde

R está seleccionado entre hidrógeno y metilo;

cada R^2 está seleccionado de forma independiente entre alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y -[(CHR³-)_s-X-]_q-(CHR³-)_r-;

en donde s, g, r, R3 y X son como se ha definido para R1;

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.

- 11. La composición de la reivindicación 1, en la que el catalizador de fosfina comprende una alquil fosfina con sustitución n-hidroxilo terciaria o trihidroxipropil fosfina.
 - 12. La composición de la reivindicación 1, en la que el catalizador de fosfina comprende de un 0,01 % en peso a un 0,4 % en peso de la composición, en donde el % en peso está basado en el peso total de sólidos de la composición.
 - 13. La composición de la reivindicación 1, formulada como un sellante.

65

- 14. Un sellante curado formado a partir de la composición de la reivindicación 13.
- 15. Un método de uso de la composición de la reivindicación 13, que comprende:
- 5 aplicar la composición de la reivindicación 13 a un sustrato; y permitir el curado de la composición para proporcionar un sellante curado.

