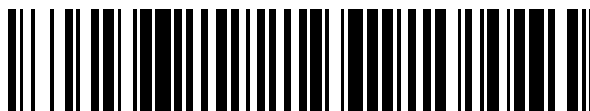


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 518**

51 Int. Cl.:

C08G 75/12 (2006.01)

C09D 181/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2012 PCT/US2012/029436**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2012 WO12129090**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2012 E 12712187 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 2686370**

54 Título: **Polímeros difuncionales que contienen azufre con extremos modificados, composiciones de los mismos y métodos de uso**

30 Prioridad:

18.03.2011 US 201113050988

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

18.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOBBS, STEPHEN, J.;
MCCOLLUM, GREGORY, J.;
ANDERSON, LAWRENCE, G. y
LIN, RENHE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 700 518 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros difuncionales que contienen azufre con extremos modificados, composiciones de los mismos y métodos de uso

5

Campo

La presente divulgación se refiere a polímeros difuncionales que contienen azufre con extremos modificados, a las composiciones que comprenden polímeros difuncionales que contienen azufre con extremos modificados, y a métodos para utilizar polímeros difuncionales que contienen azufre con extremos modificados.

10

Antecedentes

Los polímeros que contienen azufre con extremos de tiol son conocidos por ser bien adecuados para su uso en varias aplicaciones tales como composiciones selladores para industria aeroespacial, debido, en gran parte, a su resistencia a los combustibles. Otras propiedades deseables para composiciones selladores para industria aeroespacial incluyen flexibilidad a baja temperatura, tiempo de curado corto (el tiempo necesario para alcanzar una resistencia predeterminada), y resistencia a temperatura elevada, entre otros. Las composiciones selladoras presentan al menos parte de estas características y contienen polímeros que contienen azufre terminados en tiol que se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos con números 2.466.963, 4.366.307, 4.609.762, 5.225.472, 5.912.319, 5.959.071, 6.172.179, 6.232.401, 6.372.849, y 6.509.418. Los éteres de politiol que son líquidos a temperatura y presión ambiental y que tienen una excelente flexibilidad a baja temperatura y resistencia a los combustibles, tales como los divulgados en la patente de Estados Unidos N.º 6.172.179, son también útiles en las aplicaciones de la industria aeroespacial. Por ejemplo, los éteres de politiol que tienen grupos hidroxilo en los extremos preparados haciendo reaccionar un compuesto de hidroxilo con un aldehído se describen, en el documento GB 850.178, las patentes de Estados Unidos con números 3.290.382, 3.959.227 y 3.997.614. Los éteres de politiol difuncionales que tienen en los extremos, o están protegidos, con isocianato, también son conocidos y se divulgan, por ejemplo, en el documento GB 850.178, y en las patentes de Estados Unidos con números 3.290.382, 3.959.227, y 3.997.614.

15

20

25

30

Los documentos US 2008/199603 y US 3.997.612 también divulgan éteres de politiol.

Los polisulfuros también se utilizan en aplicaciones de sellado en la industria aeroespacial donde proporcionan una elevada resistencia a la tracción, elevada resistencia a la cizalladura, resistencia térmica a temperatura elevada, y resistencia a combustibles, según se divulga, por ejemplo en patente de Estados Unidos n.º 7.638.162 y la publicación EE.UU. n.º 2005/0245695.

35

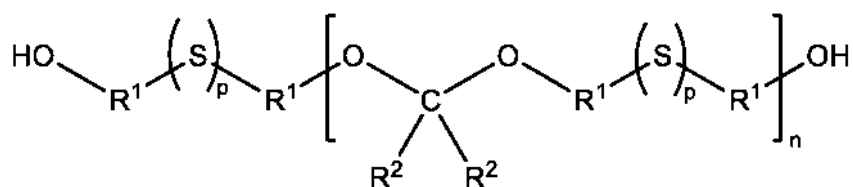
Sumario

Los polímeros que contienen azufre que tienen en los extremos otros grupos funcionales pueden permitir el uso de químicas de curado alternativos y pueden proporcionar selladores que tienen propiedades mejoradas adecuadas para aplicaciones de sellado en industria aeroespacial.

40

En un primer aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre con extremos modificados que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden: (a) un polímero que contiene azufre de Fórmula (I):

45



(I)

donde n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y (b) un compuesto que comprende un grupo en el extremo seleccionado entre un grupo vinilo, un grupo sililo, y un grupo epoxi; y un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con los grupos hidroxiterminales del polímero de Fórmula (I).

50

55

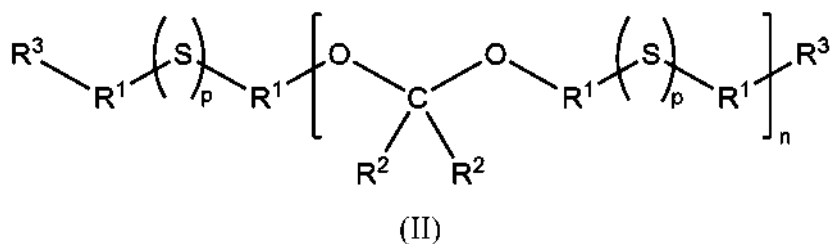
En un segundo aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre con extremos modificados que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden: (a) y (b), en el que (a)

comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden: (i) y (ii), en el que (i) comprende un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), en la que n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, un isocianato etilénicamente insaturado, y un tosilato; y (b) comprende un segundo compuesto que contiene un grupo en el extremo seleccionado entre un grupo vinilo, un grupo sililo, y un grupo epoxi; y un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo isocianato, un grupo etilénicamente insaturado, y un tosilato.

En un tercer aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre con extremos aminados que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden: (a) y (b), en el que (a) comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden (i) y (ii), en el que (i) comprende un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), en la que n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, un isocianato etilénicamente insaturado activado, y un tosilato; y (b) comprende un segundo compuesto que comprende un grupo amino y un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo isocianato, un grupo etilénicamente insaturado, y un tosilato.

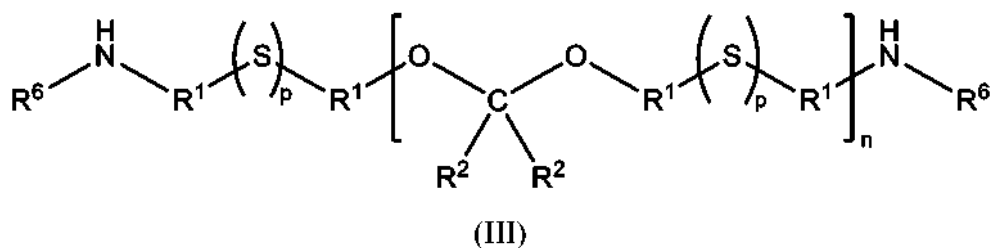
En un cuarto aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre terminados en tiol que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden: (a) y (b), en el que (a) comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden (i) y (ii), en el que (i) comprende un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), en la que n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, tiourea, un isocianato etilénicamente insaturado, y un tosilato; y (b) comprende un mercaptoalcanol cuando (ii) comprende un diisocianato; un hidrosulfuro cuando (ii) comprende tiourea; un ditiol cuando (ii) comprende un isocianato etilénicamente insaturado; y un hidrosulfuro metálico cuando (ii) comprende un tosilato.

En un quinto aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre con extremos modificados de la Fórmula (II):



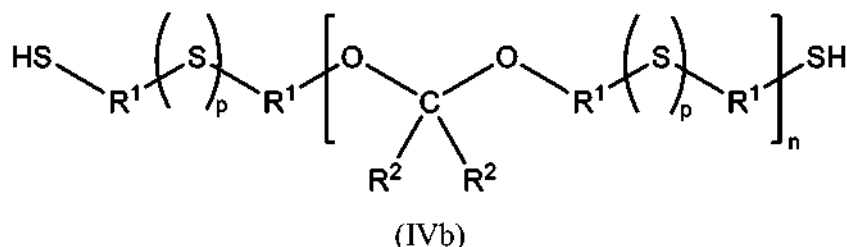
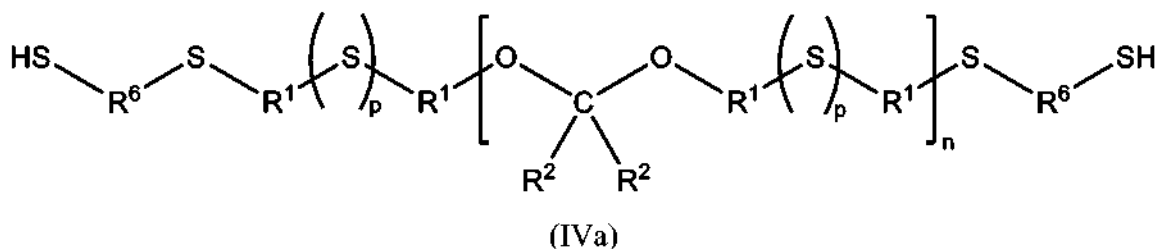
en la que n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y cada R³ es -OR^{3'} en el que R^{3'} se selecciona independientemente entre un grupo terminado en vinilo, un grupo terminado en sililo, un grupo terminado en amina, un grupo terminado en epoxi, y un grupo terminado en tiol.

En un sexto aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre terminados en amina de Fórmula (III):



en la que n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₂₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y cada R⁶ se selecciona independientemente entre hidrógeno, cicloalquilo C₅₋₆, fenilo, y alquilo C₁₋₆.

En un séptimo aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre terminados en tiol de Fórmula (IVa) y Fórmula (IVb):



donde n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y cada R⁶ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₆ y heteroalcanodiilo C₅₋₁₂.

En un octavo aspecto de la presente divulgación, se proporcionan composiciones que comprenden un polímero que contiene azufre con extremos modificados proporcionados mediante la presente divulgación y un agente de curado que es reactivo con un polímero que contienen azufre con extremos modificados.

En un noveno aspecto de la presente divulgación, se proporcionan aberturas que se sellan con una composición selladora que comprende un polímero que contiene azufre con extremos modificados proporcionados mediante la presente divulgación y un agente de curado que es reactivo con un polímero que contienen azufre con extremos modificados.

La presente divulgación también se dirige a métodos para fabricar polímeros que contienen azufre con extremos modificados y composiciones de los mismos, tales como composiciones selladoras, incluidas composiciones selladoras para la industria aeroespacial, que comprenden polímeros que contienen azufre con extremos modificados proporcionados mediante la presente divulgación.

Descripción detallada

Definiciones

Se usa un guion que no está entre dos letras o símbolos para indicar un punto de unión para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, -CONH₂ está unido a otro resto a través de un átomo de carbono.

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

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

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

20 "Alcanoditiol" se refiere a un grupo alcano en el que dos de los átomos de hidrógeno se sustituyen por un grupo tiol, -SH. En determinadas realizaciones, el alcanoditiol es alcanoditiol C₂₋₁₂, alcanoditiol C₂₋₁₀, alcanoditiol C₂₋₈, alcanoditiol C₂₋₆ y, en determinadas realizaciones, alcanoditiol C₂₋₃.

30 "Alcanoareno" se refiere a un grupo hidrocarburo que tiene uno o más grupos arilo y/o arenodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde arilo, arenodiilo, alquilo y alcanodiilo se han definido en el presente documento. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos arilo y/o arenodiilo es C₆₋₁₂, C₆₋₁₀ y, en determinadas realizaciones, fenilo o bencenodiilo. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos 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 alcanoareno es alcanoareno C₄₋₁₈, alcanoareno C₄₋₁₆, alcanoareno C₄₋₁₂, alcanoareno C₄₋₈, alcanoareno C₆₋₁₂, alcanoareno C₆₋₁₀, y en determinadas realizaciones, alcanoareno C₆₋₉. Ejemplos de grupos alcanoareno incluyen difenilmetano.

35 "Alcanoarenodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanoareno. En determinadas realizaciones, el grupo alcanoarenodiilo es alcanoarenodiilo C₄₋₁₈, alcanoarenodiilo C₄₋₁₆, alcanoarenodiilo C₄₋₁₂, alcanoarenodiilo C₄₋₈, alcanoarenodiilo C₆₋₁₂, alcanoarenodiilo C₆₋₁₀, y en determinadas realizaciones, alcanoarenodiilo C₆₋₉. Ejemplos de grupos alcanoarenodiilo incluyen difenil metano-4,4'-diilo.

40 "Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en el presente documento. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo es C₃₋₆, C₅₋₆ y, en determinadas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos 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 alcanocicloalcano es alcanocicloalcano C₄₋₁₈, alcanocicloalcano C₄₋₁₆, alcanocicloalcano C₄₋₁₂, alcanocicloalcano C₄₋₈, alcanocicloalcano C₆₋₁₂, alcanocicloalcano C₆₋₁₀, y en determinadas realizaciones, alcanocicloalcano C₆₋₉. Ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

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

50 "Alcoxi" se refiere a un grupo -OR donde R es alquilo como se define en el presente documento. 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.

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

realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄, y en determinadas realizaciones, alquilo C₂₋₃.

"Aminoalquilo" se refiere a un grupo alquilo tal como se define en el presente documento, en el que uno de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo está sustituido por un grupo amino, -NH₂. En determinadas realizaciones, el grupo aminoalquilo es aminoalquilo C₁₋₁₀, aminoalquilo C₁₋₆, aminoalquilo C₁₋₄, aminoalquilo C₁₋₃, y en determinadas realizaciones, aminoalquilo C₁₋₂.

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

"Ariilo" se refiere a un radical hidrocarburo aromático monovalente obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno de un solo átomo de carbono de un sistema de anillo aromático precursor. Ariilo abarca anillos aromáticos carbocíclicos de 5 o 6 miembros, por ejemplo, benceno; sistemas de anillo bicíclico en el que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, naftaleno, indano, y tetralina; y sistemas de anillo tricíclico en el que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, fluoreno. Ariilo abarca sistemas de anillos múltiples que tienen como mínimo un anillo carbocíclico aromático condensado con al menos un anillo carbocíclico aromático, anillo de cicloalquilo, o anillo de heterocicloalquilo. Por ejemplo, ariilo incluye anillos aromáticos carbocíclicos de 5 y 6 miembros condensados con un anillo de heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre N, O, y S. Para dichos sistemas de anillos bicíclicos condensados en el que solamente uno de los anillos es un anillo aromático carbocíclico, el punto de unión puede estar en el anillo aromático carbocíclico o en el anillo de heterocicloalquilo. Los ejemplos de grupos ariilo incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos derivados de aceantrileno, acenaftileno, acefenantrileno, antraceno, azuleno, benceno, crisenno, coroneno, fluoranteno, fluoreno, hexaceno, hexafeno, hexaleno, as-indaceno, s-indaceno, indano, indeno, naftaleno, octaceno, octafeno, octaleno, ovaleno, penta-2,4-dieno, pentaceno, pentaleno, pentafeno, perileno, fenaleno, fenantreno, piceno, pleyadeno, pireno, pirantreno, rubiceno, trifenileno, trinaftaleno, y similares. En determinadas realizaciones, el grupo ariilo puede tener de 6 a 20 átomos de carbono, y en determinadas realizaciones, de 6 a 12 átomos de carbono. Ariilo, sin embargo, no abarca ni solapa de ninguna forma con el heteroarilo, definido independientemente en el presente documento. Por tanto, un sistema de anillos múltiple en el que uno o más anillos aromáticos carbocíclicos está condensado con un anillo de heterocicloalquilo aromático, es heteroarilo, no ariilo, como se define en el presente documento. En determinadas realizaciones, un grupo ariilo es fenilo.

"Ariilalquilo" se refiere a un grupo alquilo en el que uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un grupo ariilo. En determinadas realizaciones de un grupo ariilalquilo, un átomo de hidrógeno del átomo de carbono del extremo de un grupo alquilo está sustituido por un grupo ariilo. En determinadas realizaciones de ariilalquilo, el grupo ariilo es un grupo ariilo C_{6-C12}, en determinadas realizaciones un grupo ariilo C₆₋₁₀, y en determinadas realizaciones, un grupo fenilo o naftilo. En determinadas realizaciones, la parte de alcanodiilo de un grupo ariilalquilo puede ser, por ejemplo, alcanodiilo C₁₋₁₀, alcanodiilo C₁₋₆, alcanodiilo C₁₋₄, alcanodiilo C₁₋₃, propan-1,3-diilo, etano-1,2-diilo, o metanodiilo. En determinadas realizaciones, el grupo ariilalquilo es ariilalquilo C_{7-C18}, ariilalquilo C₇₋₁₆, ariilalquilo C₇₋₁₂, ariilalquilo C₇₋₁₀, o ariilalquilo C₇₋₉. Por ejemplo, ariilalquilo C₇₋₉ puede incluir un grupo alquilo C₁₋₃ unido a un grupo fenilo.

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

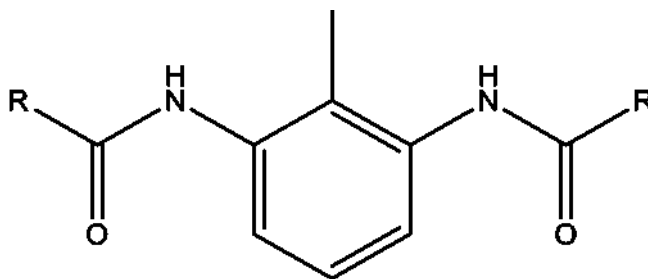
"Cicloalquilo" se refiere a un grupo monorradical hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalquilo es cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₆, y en determinadas realizaciones, cicloalquilo C₅₋₆.

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

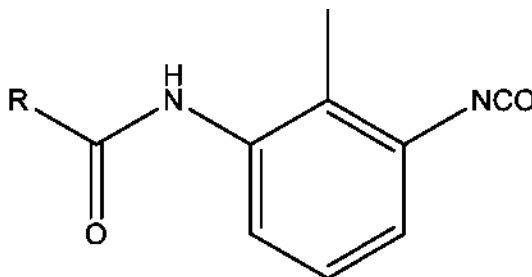
"Cicloalquilalcanodiilo" se refiere a un radical de un grupo cicloalquilalcano. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalquilalcanodiilo es cicloalquilalcanodiilo C₄₋₁₆, cicloalquilalcanodiilo C₄₋₁₂, cicloalquilalcanodiilo C₄₋₁₀, cicloalquilalcanodiilo C₆₋₁₂, o cicloalquilalcanodiilo C₆₋₉. Por ejemplo, cicloalquilalcanodiilo C₆₋₉ incluye un grupo alquilo C₁₋₃ unido a un grupo ciclopentilo o ciclohexilo.

Grupo "cicloalquilalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado acíclico ramificado o de cadena lineal en el que uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un grupo cicloalcano. En determinadas realizaciones del grupo cicloalquilalcano, un átomo de hidrógeno del átomo de carbono del extremo de un grupo alcano lineal está sustituido por un grupo cicloalquilo. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalquilo es un grupo cicloalquilo C₃₋₆, en determinadas realizaciones un grupo cicloalquilo C₅₋₆, y en determinadas realizaciones, un grupo cicloalquilo, cicloalquilo, o ciclohexilo. La parte de alcano de un grupo cicloalquilalcano puede ser, por ejemplo, alcano C₁₋₁₀, alcano C₁₋₆, alcano C₁₋₄, alcano C₁₋₃, propano, etano, o metano. En determinadas realizaciones, un grupo cicloalquilalcano es cicloalquilalcano C₄₋₁₆, cicloalquilalcano C₄₋₁₂, cicloalquilalcano C₄₋₁₀, cicloalquilalcano C₆₋₁₂, o cicloalquilalcano C₆₋₉. Por ejemplo, cicloalquilalcano C₆₋₉ incluye un grupo alquilo C₁₋₃ unido a un grupo cicloalquilo o ciclohexilo.

"Grupo derivado de un diisocianato" se refiere a un grupo en el que uno o ambos de los grupos isocianato del extremo de un diisocianato precursor forman un uretano (-O-C(O)-N(R)-), tiouretano (-S-C(O)-N(R)-), o enlace urea (-N(R)-C(O)-N(R)-). El grupo derivado de un diisocianato incluyen grupos derivados de diisocianatos alifáticos y grupos derivados de diisocianatos aromáticos. En determinadas realizaciones, el grupo derivado de un diisocianato es un grupo derivado de un diisocianato alifático y, en determinadas realizaciones, un grupo derivado de un diisocianato es un grupo derivado de un diisocianato aromático. Por ejemplo, un compuesto derivado de 2,6-diisocianatotolueno tiene la estructura:



o



donde cada R es un enlace a un grupo -O-, -S-, o -NR.

Ejemplos de diisocianatos alifáticos incluyen, 1,6-hexametileno isocianato, 1,5-diisocianato-2-metilpentano, 2,6-diisocianatohexanoato de metilo, bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, 2,4,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, 2,5(6)-bis(isocianatometil) ciclo[2.2.1.]heptano, 1,3,3-trimetil-1-(isocianatometil)-5-isocianatociclohexano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, octahidro-4,7-metano-1H-indenodimetil diisocianato y 1,1'-metileno-bis(4-isocianatociclohexano) y 4,4'-metileno diciclohexil diisocianato (H₁₂MDI). Ejemplos de diisocianatos aromáticos incluyen 1,3-fenileno diisocianato, 1,4-fenileno diisocianato, 2,6-diisocianato de tolueno (2,6-TDI), 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI), una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI, 1,5-diisocianatonaftaleno, difenil óxido 4,4'-diisocianato, 4,4'-metilendifenil diisocianato (4,4-MDI), 2,4'-metilendifenil diisocianato (2,4-MDI), 2,2'-diisocianatodifenilmetano (2,2-MDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno isocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno isocianato, 1-[(2,4-diisocianatofenil)metil]metil]-3-isocianato-2-metilbenceno y diisocianato de 2,4,6-triisopropil-m-fenileno.

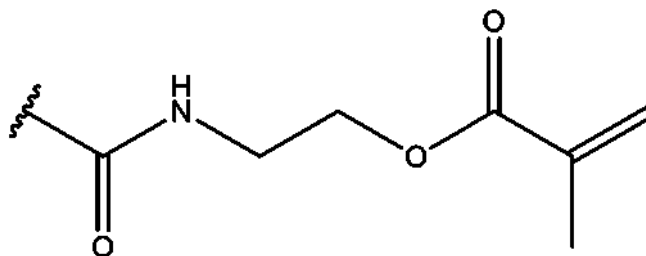
Los ejemplos de diisocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático incluyen, bis(isocianatoetil)benceno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenil éter, bis(isocianatoetil)ftalato y 2,5-di(isocianatometil)furano. 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 bifenilo, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, diisocianato de difeniléter, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona,

diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol, diisocianato de diclorocarbazol, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno.

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

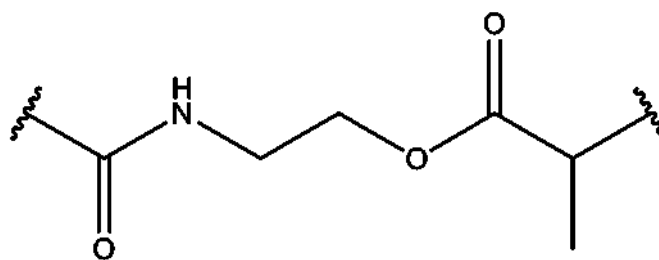
15 "Grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado" se refiere a un grupo en el que el grupo isocianato de un monoisocianato etilénicamente insaturado precursor forma un enlace uretano, tiouretano o urea y el grupo etilénicamente insaturado está unido a otro resto o que no está unido a otro resto. En determinadas realizaciones, un grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado se refiere a un grupo en el que un grupo isocianato de un monoisocianato etilénicamente insaturado precursor forma un enlace uretano, tiouretano o urea y el grupo etilénicamente insaturado no está unido a otro resto. Por ejemplo, un grupo derivado del monoisocianato etilénicamente insaturado, metacrilato de 2-isocianoetilo, puede tener la estructura:

20



25 donde el carbonilo está unido al -O-, -S-, o -NR- para formar un grupo uretano, tiouretano o urea, respectivamente. En determinadas realizaciones, un grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado se refiere a un grupo en el que un grupo isocianato de un monoisocianato etilénicamente insaturado precursor forma un enlace uretano, tiouretano o urea y el grupo etilénicamente insaturado está unido a otro resto. En dichas realizaciones, un grupo derivado del monoisocianato etilénicamente insaturado, metacrilato de 2-isocianoetilo, tiene la estructura:

30



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

35 "Heteroalcanoareno" se refiere a un grupo alcanoareno en el que uno o más de los átomos de carbono se han sustituido por un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones de heteroalcanoareno, un heteroátomo se selecciona entre N y O.

40 "Heteroalcanoarenodiilo" se refiere a un grupo alcanoarenodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono se han sustituido por un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones de heteroalcanoarenodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

45 "Heteroalcanocicloalcano" se refiere a un grupo alcanocicloalcano en el que uno o más de los átomos de carbono están sustituidos por un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones de heteroalcanocicloalcano, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

"Heteroalcanocicloalcanodiilo" se refiere a un grupo alcanocicloalcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono se han sustituido por un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones de heteroalcanocicloalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

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

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

10 "Heteroalquilo" se refiere a un grupo alquilo en el que uno o más de los átomos de carbono se han sustituido por un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones de heteroalquilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

15 "Heteroarenodiilo" se refiere a un grupo arenodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono se han sustituido por un heteroátomo, tal como N, O, S, o P. En determinadas realizaciones de heteroarenodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

"Heteroarilo" se refiere a un radical heteroaromático monovalente derivado mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno de un solo átomo de un sistema de anillo heteroaromático precursor. Heteroarilo abarca sistemas de anillos múltiples que tienen como mínimo un anillo heteroaromático condensado con al menos otro anillo, que puede ser aromático o no aromático. Heteroarilo abarca anillos monocíclicos aromáticos de 5 a 7 miembros que contienen uno o más, por ejemplo, de 1 a 4, o en determinadas realizaciones, de 1 a 3, heteroátomos seleccionados entre N, O, S, y P siendo carbono el resto de átomos del anillo; y anillos de heterocicloalquilo bicíclicos que contienen uno o más, por ejemplo, de 1 a 4, o en determinadas realizaciones, de 1 a 3, heteroátomos seleccionados entre N, O, S, y P, siendo carbono el resto de átomos del anillo y en el que al menos un heteroátomo está presente en un anillo aromático. Por ejemplo, heteroarilo incluye un anillo heteroaromático de 5 a 7 miembros condensado con un anillo de cicloalquilo de 5 a 7 miembros. Para dichos sistemas de anillos de heteroarilo bicíclicos en el que solamente uno de los anillos contiene uno o más heteroátomos, el punto de unión puede estar en el anillo heteroaromático o en el anillo de cicloalquilo. En determinadas realizaciones, cuando el número total de átomos de N, O, S y P del grupo heteroarilo supera la unidad, los heteroátomos no son adyacentes entre sí. En determinadas realizaciones, el número total de átomos de N, O, S, y P del grupo heteroarilo no es mayor de dos. En determinadas realizaciones, el número total de átomos de N, O, S, y P del heterociclo aromático no es mayor de uno. Heteroarilo no abarca ni solapa con arilo tal como se define en el presente documento. Los ejemplos de grupos heteroarilo incluyen, aunque no de forma limitativa, grupos derivados de acridina, arsindol, carbazol, α -carbolina, cromano, cromeno, cinolina, furano, imidazol, indazol, indol, indolina, indolizina, isobenzofurano, isocromeno, isoindol, isoindolina, isoquinolina, isotiazol, isoxazol, naftiridina, oxadiazol, oxazol, perimidina, fenantridina, fenantrolina, fenazina, ftalazina, pteridina, purina, pirano, pirazina, pirazol, piridazina, piridina, pirimidina, pirrol, pirrolizina, quinazolina, quinolina, quinolizina, quinoxalina, tetrazol, tiadiazol, tiazol, tiofeno, triazol, xanteno y similares. En determinadas realizaciones, un grupo heteroarilo es heteroarilo C₅₋₂₀, heteroarilo C₅₋₁₂, heteroarilo C₅₋₁₀, y en determinadas realizaciones heteroarilo C₅₋₆. En determinadas realizaciones los grupos heteroarilo son los derivados de tiofeno, pirrol, benzotiofeno, benzofurano, indol, piridina, quinolina, imidazol, oxazol, o pirazina.

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

50 "Fenilalquilo" se refiere a un grupo metilo en el que uno de los átomos de hidrógeno se ha sustituido por un grupo fenilo. En determinadas realizaciones de fenilalquilo, uno de los átomos de hidrógeno del átomo de carbono del extremo de un grupo alquilo lineal se ha sustituido por un grupo fenilo. En determinadas realizaciones, el grupo fenilalquilo es fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₀, fenilalquilo C₇₋₉, y en determinadas realizaciones, bencilo.

55 "Sustituido" se refiere a un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno se han sustituido independientemente entre sí con sustituyente(s) igual(es) o diferente(s). En determinadas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre halógeno, -S(O)₂OH, -S(O)₂, -SH, -SR donde R es alquilo C₁₋₆, -COOH, -NO₂, -NR₂ donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃, -CN, =O, alquilo C₁₋₆, -CF₃, -OH, fenilo, heteroalquilo C₂₋₆, heteroarilo C₅₋₆, alcoxi C₁₋₆, y -COR donde R es alquilo C₁₋₆. En determinadas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre -OH, -NH₂, y alquilo C₁₋₃.

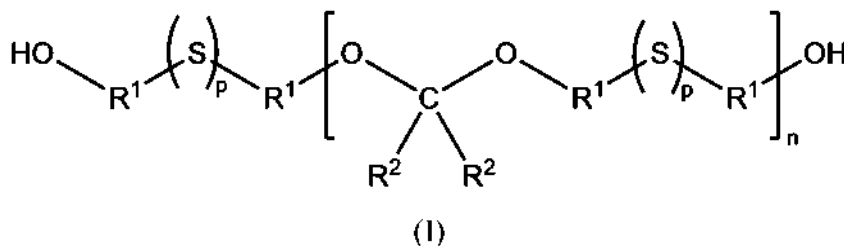
60 Para los fines de la siguiente descripción, debe entenderse que las realizaciones proporcionadas mediante la presente divulgación pueden suponer diferentes variaciones alternativas y etapas secuenciales, salvo cuando se especifique expresamente otra cosa. Por otra parte, excepto en los ejemplos, o donde se indique otra cosa, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben interpretarse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique otra cosa, los parámetros numéricos definidos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las

propiedades que se desean obtener. Al final, y no como intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

- 5 A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente determinados errores que son el resultado de la variación convencional encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.
- 10 También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre, y que incluyen, el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de aproximadamente 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor de aproximadamente 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.
- 15 Ahora se hace referencia a determinadas realizaciones de polímeros, composiciones y métodos. Las realizaciones divulgadas no pretenden ser limitantes de las reivindicaciones. Por el contrario, se pretende que la invención cubra todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

Polímeros difuncionales que contienen azufre

- 20 Como se indica, algunas realizaciones proporcionadas mediante la presente divulgación se refieren a polímeros que contienen azufre modificados en los extremos. Los polímeros que contienen azufre incluyen politioéteres, polidisulfuros, y polímeros que contienen grupos tanto tioéter y disulfuro. Politioéter se refiere de forma general a un polímero que contiene al menos dos grupos tioéter, *por ejemplo*, dos grupos -C-S-C. Polidisulfuro se refiere a un polímero que contiene al menos dos grupos disulfuro, *por ejemplo*, dos grupos -C-S-S-C. Además de al menos dos grupos tioéter y/o disulfuro, los polímeros que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación comprenden al menos dos grupos formal, acetal, y/o cetal, *por ejemplo*, al menos dos grupos -O-C(R)₂-O-, donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido. Como se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros. A menos que se indique otra cosa, los pesos moleculares son pesos moleculares promedios en número para materiales poliméricos indicados como "Mn" como se determina, por ejemplo, por cromatografía de filtración en gel usando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.
- 30 En determinadas realizaciones, un polímero funcional que contienen azufre tiene la estructura de Fórmula (I):



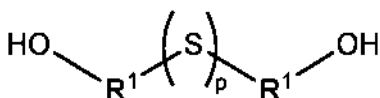
- 40 donde n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido. Cada R¹ puede ser igual o puede ser diferente, y cada R² puede ser igual o puede ser diferente.
- 45 En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, alcanodiilo C₂₋₄, alcanodiilo C₂₋₃, y en determinadas realizaciones, etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R¹ es etano-1,2-diilo.
- 50 En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, alquilo C₁₋₄, alquilo C₁₋₃, y en determinadas realizaciones, alquilo C₁₋₂. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R² es metilo, y en determinadas realizaciones, etilo. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R² es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, cada R² se selecciona entre hidrógeno, metilo, y etilo.
- 55 En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R¹ es el mismo y se selecciona entre un alcanodiilo C₂₋₃ tal como etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo; y cada R² es el mismo y se

selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃ tal como metilo, etilo, y propilo. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R² es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, cada R² es metilo. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R¹ es etano-1,2-diilo y cada R² es hidrógeno. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R¹ es el mismo y se selecciona entre etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, metilo, y etilo.

En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), n es un número entero seleccionado entre 1 y 50, un número entero seleccionado entre 2 y 40, un número entero seleccionado entre 4 y 30, y en determinadas realizaciones, n es un número entero seleccionado de 7 y 30.

En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada p es el mismo y es 1, y en determinadas realizaciones, cada p es el mismo y es 2.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) comprende los productos de reacción (i) un diol que contiene azufre; y (ii) un reactivo se selecciona entre un aldehído, una cetona, y una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones de la reacción, el diol que contiene azufre comprende la estructura:



donde p se selecciona entre 1 y 2; y cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆. En determinadas realizaciones del diol que contiene azufre, p es 1, y en determinadas realizaciones, p es 2. En determinadas realizaciones del diol que contiene azufre, cada R¹ es el mismo, y en determinadas realizaciones, cada R¹ es diferente. En determinadas realizaciones, cada R¹ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₅, alcanodiilo C₂₋₄, alcanodiilo C₂₋₃, y en determinadas realizaciones, R¹ es etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones de la reacción, el diol que contiene azufre comprende un diol que contiene azufre seleccionado entre 2,2'-tiodietanol, 3,3'-tiobis(propano-1-ol), 4,4'-tiobis(butano-1-ol), y una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones de la reacción, el diol que contiene azufre comprende 2,2'-tiodietanol.

En determinadas realizaciones de la reacción, el diol que contiene azufre comprende un único tipo de diol que contiene azufre, y en determinadas realizaciones, comprende una mezcla de dioles que contienen azufre. Una mezcla de dioles que contienen azufre puede comprender del 5 % en moles al 95 % en moles de uno o más tioéteres (p es 1) y del 95 % en moles al 5 % en moles de uno o más disulfuros (p es 2). En determinadas realizaciones, una mezcla de dioles que contienen azufre comprende un 50 % en moles de uno o más tioéteres y un 50 % en moles de uno o más disulfuros. En determinadas realizaciones, una mezcla de dioles que contienen azufre comprende de 0 % en moles al 30 % en moles de uno o más disulfuros, y de 100 % en moles al 70 % en moles de uno o más tioéteres.

En determinadas realizaciones de la reacción, el reactivo (ii) es un aldehído. En determinadas realizaciones en las que el reactivo (ii) es un aldehído, el aldehído comprende un aldehído C₁₋₆, un aldehído C₁₋₄, un aldehído C₁₋₃, y en determinadas realizaciones, un aldehído C₁₋₂. En determinadas realizaciones, el aldehído es formaldehído.

En determinadas realizaciones de la reacción, el reactivo (ii) es cetona. En determinadas realizaciones en las que el reactivo (ii) es una cetona, la cetona tiene la fórmula COR₂ donde cada R² se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido. En determinadas realizaciones de una cetona, cada R² se selecciona independientemente entre metilo, etilo, y propilo. En determinadas realizaciones, una cetona se selecciona entre propano-2-ona, butano-2-ona, pentano-2-ona, y pentano-3-ona.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) son los productos de reacción de reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol y formaldehído, y se denomina en el presente documento como tiodiglicol poltioéter o tiodiglicol poliformal.

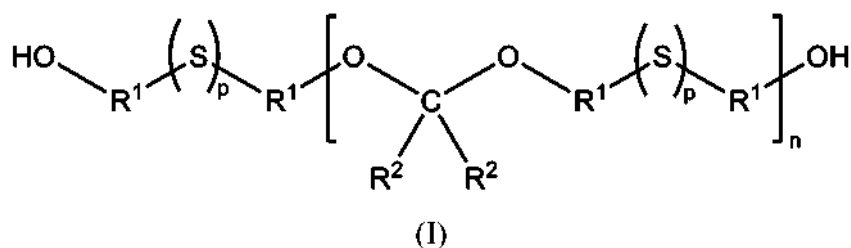
La reacción se utiliza para preparar un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) puede tener lugar en la presencia de un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico, ácido sulfónico, o una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, se puede usar un ácido sulfónico. Los ejemplos de ácidos sulfónicos incluyen ácidos alquilsulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido *terc*-butanosulfónico, ácido 2-propanosulfónico, y ácido ciclohexilsulfónico; ácidos alquenosulfónicos tales como ácido α -olefinasulfónico, ácido α -olefina sulfónico, y ácido 2-hexenosulfónico; ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácidos para-toluenosulfónicos, ácido bencenosulfónico, y ácido naftalenosulfónico; y ácidos sulfónicos soportados en polímero tales como catalizadores de ácido sulfónico AMBERLYST™ disponibles de Dow Chemical.

En determinadas realizaciones, los polímeros que contienen azufre de Fórmula (I) tienen un número de hidroxilo de 10 a 100, de 20 a 80, de 20 a 60, de 20 a 50, y en determinadas realizaciones, de 20 y 40. El número de hidroxilo es el contenido de hidroxilo del polímero que contiene azufre, y se puede determinar, por ejemplo, mediante la acetilación de los grupos hidroxilo y la valoración volumétrica del ácido resultante con hidróxido de potasio. El número de hidroxilo es el peso de hidróxido de potasio en miligramos que neutraliza el ácido de un gramo del polímero que contiene azufre.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) tiene un peso molecular promedio en número de 200 a 6.000 Daltons, de 500 a 5.000 Daltons, de 1.000 a 5.000 Daltons, de 1.500 a 4.000 Daltons, y en determinadas realizaciones, de 2.000 a 3.600 Daltons.

Polímeros difuncionales que contienen azufre con extremos modificados

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre con extremos modificados comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden: (a) un polímero que contiene azufre de Fórmula (I):



donde n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y (b) un compuesto que comprende un grupo en el extremo seleccionado entre un grupo vinilo, un grupo sililo, y un grupo epoxi; y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxiterminales del polímero de Fórmula (I).

En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre con extremos modificados, el grupo del extremo es un grupo vinilo, y el compuesto que comprende un grupo vinilo en el extremo se selecciona entre un isocianato etilénicamente insaturado y un alcohol etilénicamente insaturado.

Un isocianato etilénicamente insaturado incluye monoisocianato etilénicamente insaturado y diisocianatos etilénicamente insaturados tales como monoisocianatos aromáticos etilénicamente insaturados, monoisocianatos alifáticos etilénicamente insaturados, diisocianatos aromáticos etilénicamente insaturados, y diisocianatos alifáticos etilénicamente insaturados.

Los ejemplos de diisocianatos etilénicamente insaturados incluyen diisocianato de buteno y 1,3-butadieno-1,4-diisocianato.

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

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

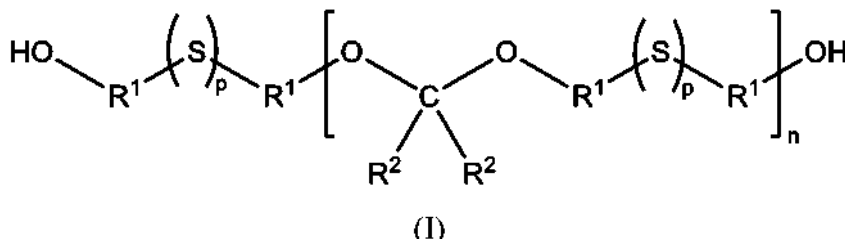
En determinadas realizaciones, el compuesto que comprende un grupo vinilo, es un isocianato etilénicamente insaturado y se selecciona entre isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (CAS 2094-99-7) y metacrilato de 2-isocianoetilo.

En determinadas realizaciones de una reacción para formar un polímero que contiene azufre con extremos modificados, el grupo del extremo es un grupo sililo, y el compuesto que comprende un grupo sililo en el extremo es un isocianatoalquilalcoxisilano. Los ejemplos de isocianatoalquilalcoxisilanos adecuados incluyen, por ejemplo, isocianatopropilmetoxisilano, isocianatopropilmetildimetoxisilano, isocianatopropilmetildietoxisilano, isocianatopropiltrietoxisilano, isocianatopropiltriisopropoxisilano, isocianatopropilmetildiisopropoxisilano, isocianatoneohexiltrietoxisilano, isocianatoneohexildimetoxisilano, isocianatoneohexildietoxisilano, isocianatoneohexiltrietoxisilano, isocianatoneohexiltriisopropoxisilano, isocianatoneohexildiisopropoxisilano, isocianatoisoamiltrimetoxisilano, isocianatoisoamildimetoxisilano, isocianatoisoamilmetilsilano, isocianatoisoamilmetildietoxisilano, isocianatoisoamiltrietoxisilano, isocianatoisoamiltriisopropoxisilano, e isocianatoisoamilmetildiisopropoxisilano. En determinadas realizaciones, el isocianatoalquilalcoxisilano es 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.

En determinadas realizaciones de una reacción para formar un polímero que contiene azufre con extremos modificados, el grupo del extremo es un grupo epoxi y el compuesto que comprende un grupo epoxi en el extremo se selecciona entre epoxialcanol C₁₋₆, epoxihaloalcano C₁₋₆, y una combinación de los mismos. Los ejemplos de epóxidos de alcanol C₁₋₆ adecuados incluyen oxirano-2-ol, oxirano-2-ilmetanol, y 2-(oxirano-2-il)etanol. Los ejemplos de epoxihaloalcanos C₁₋₆ adecuados incluyen, por ejemplo, 2-(clorometil)oxirano y 2-(2-cloroetil)oxirano.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre con extremos modificados comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden: (a) y (b), en el que (a) comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden (i) y (ii), en el que (i) comprende un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), en la que n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, un isocianato etilénicamente insaturado, y un tosilato; y (b) comprende un segundo compuesto que contiene un grupo en el extremo seleccionado entre un grupo vinilo, un grupo sililo, y un grupo epoxi; y un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo isocianato, un grupo que es reactivo con un grupo etilénicamente insaturado, y un grupo que es reactivo con tosilato.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre terminado en amina comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden (a) y (b), donde (a) comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden: (i) y (ii), donde (i) comprende un polímero que contiene azufre de Fórmula (I):



donde n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, un isocianato etilénicamente insaturado, y un tosilato; y (b) comprende un segundo compuesto que comprende un grupo amino en el extremo y un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo isocianato, un grupo que es reactivo con un grupo etilénicamente insaturado, y un grupo que es reactivo con un tosilato.

Los ejemplos de diisocianatos incluyen, por ejemplo, 1,3-fenileno diisocianato, 1,4-fenileno diisocianato, 2,6-diisocianato de tolueno (2,6-TDI), 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI), una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI, 1,5-diisocianato-naftaleno, difenil óxido 4,4'-diisocianato, 4,4'-metilendifenil diisocianato (4,4-MDI), 2,4'-metilendifenil diisocianato (2,4-MDI), 2,2'-diisocianatodifenilmetano (2,2-MDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno isocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno isocianato, 1-[(2,4-diisocianatofenil)metil]-3-isocianato-2-metil benceno, diisocianato de 2,4,6-triisopropil-m-fenileno, y diisocianato de 4,4-metilendiciclohexilo (H₁₂MDI). Otros ejemplos de diisocianatos se divulgan en el presente documento.

En determinadas realizaciones de la reacción para formar un polímero que contiene azufre con extremos modificados, el primer compuesto es metacrilato de 2-isocianoetil.

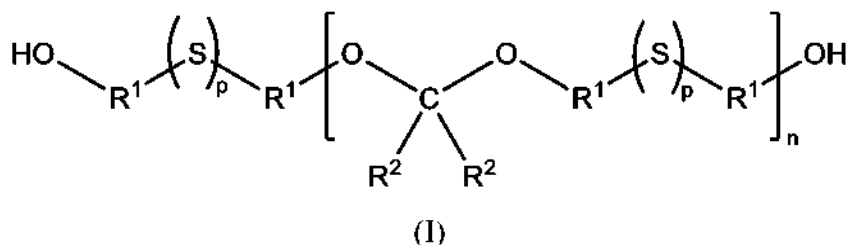
Los ejemplos de insaturados etilénicamente insaturados se divulgan en el presente documento.

En determinadas realizaciones, el tosilato es un cloruro de sulfonilo tal como cloruro de p-toluenosulfonilo.

En determinadas realizaciones de una reacción para formar un polímero que contiene azufre con extremos modificados, el segundo compuesto que comprende un grupo amino en el extremo se selecciona entre anilina, una anilina sustituida con aminoalquilo, un aminoalquilo, y una diamina que contiene azufre. En determinadas realizaciones, una anilina sustituida con aminoalquilo se selecciona entre 4-(aminometil)anilina y 4-(aminoetil)anilina. En determinadas realizaciones, un aminoalquilo se selecciona entre etanamina, propan-1-amina, y butan-1-amina. Las diaminas que contienen azufre adecuadas incluyen, por ejemplo, ETHACURE® 300.

En determinadas realizaciones de una reacción para formar un polímero que contiene azufre con extremos modificados, el grupo terminal es un grupo amina, y el compuesto que comprende un grupo amino en el extremo es un alquil-aminobenzoato. Los ejemplos de alquilaminobenzoatos incluyen, por ejemplo, 4-aminobenzoato de metilo, 4-aminobenzoato de etilo, 3-aminobenzoato de metilo, 3-aminobenzoato de etilo, 2-aminobenzoato de metilo, y 3-aminobenzoato de etilo. En determinadas realizaciones, un alquil-aminobenzoato es 4-aminobenzoato de etilo.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre terminado en tiol comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden: (a) y (b), donde (a) comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden (i) y (ii), donde (i) comprende un polímero que contiene azufre de Fórmula (I):



donde n es un número entero seleccionado de 1 a 50; y cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, tiourea, un isocianato etilénicamente insaturado, y un tosilato; y (b) comprende un mercaptoalcanol cuando (ii) comprende un diisocianato; (b) comprende un hidrosulfuro metálico cuando (ii) comprende tiourea; (b) comprende un ditiol cuando (ii) comprende un isocianato etilénicamente insaturado; y (b) comprende un hidrosulfuro metálico cuando (ii) comprende un tosilato.

Los ejemplos de diisocianatos adecuados incluyen, por ejemplo, los descritos en el presente documento. Los ejemplos de isocianatos etilénicamente insaturados incluyen, por ejemplo, los descritos en el presente documento.

En determinadas realizaciones de una reacción para formar un polímero que contiene azufre con extremos modificados, el grupo terminal es un grupo tiol, y el compuesto que comprende un grupo tiol en el extremo se selecciona entre un ditiol y un alquil(bis)oxidialcanotiol. Los ejemplos de ditioles adecuados incluyen compuestos de la fórmula HS-R-SH donde R es un alcanodiilo C₂₋₆, que tiene uno o más grupos colgantes, que pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alquilo C₁₋₆ tales como grupos metilo o etilo; alcoxi C₁₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, $-\text{[(CH}_2\text{)}_p\text{-X-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, o $-\text{[(CH}_2\text{)}_p\text{-X-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ en la que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo en el que cada p se selecciona independientemente entre un número entero seleccionado de 2 a 6, cada q se selecciona independientemente entre un número entero seleccionado de 1 a 5, y cada r se selecciona independientemente entre un número entero seleccionado de 2 a 10. Los ditioles pueden incluir uno o más sustituyentes heteroatómicos en la estructura principal de carbono, por ejemplo, ditioles en los que X incluye un heteroátomo tal como O, S u otro radical heteroatómico bivalente, un grupo amina secundario o terciario tal como -NR', donde R' es hidrógeno o metilo, u otro heteroátomo trivalente sustituido. En determinadas realizaciones, X es O o S, y en determinadas realizaciones, p y r son iguales, y en determinadas realizaciones, tanto p y r son 2. En determinadas realizaciones, X es un enlace. Los ejemplos de ditioles adecuados incluyen 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentendimercapto, etilciclohexilditiol, dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodietilsulfuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, y 1,5-dimercapto-3-oxapentano. Un ditiol puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados de alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ e hidroxilo. Los ejemplos adicionales de mercaptoalcanoles incluyen, por ejemplo, mercaptoalcanoles C₂₋₆ tales como 2-mercaptoetan-1-ol, 3-mercaptopropan-1-ol, 4-mercaptobutan-1-ol, 5-mercaptopentan-1-ol, y 6-mercaptohexan-1-ol. Ejemplos de ditioles adecuados incluyen, por ejemplo, alcanoditioles C₂₋₁₀ tales como -1,2-ditiol, propano-1,3-ditiol, butano-1,4-ditiol, pentano-1,5-ditiol, y hexano-1,6-ditiol.

En determinadas realizaciones, un ditiol es un alquil(bis)oxidialcano. Los alquil(bis)oxidialcanotioles pueden tener la

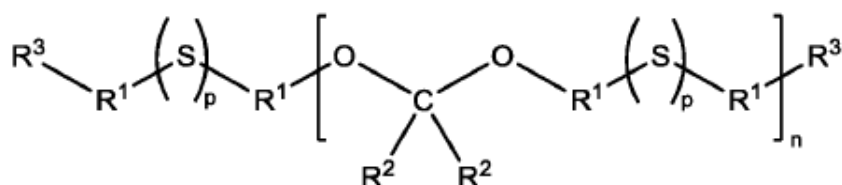
fórmula general HS-R-O-R'-O-R-HS, donde cada R y R' es un alcanodiilo tal como, por ejemplo, alcanodiilo C₂₋₆, alcanodiilo C₂₋₄, o alcanodiilo C₂. En determinadas realizaciones, un ditiol se selecciona entre dimercaptodietilsulfuro (DMDS), 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano (DMDO), y 1,5-dimercapto-3-oxapentano.

- 5 En determinadas realizaciones, un hidrosulfuro metálicos es hidrosulfuro de sodio. En determinadas realizaciones, un tosilato es un cloruro de sulfonilo tal como cloruro de p-toluenosulfonilo.

En determinadas realizaciones de los anteriores polímeros que contienen azufre modificados en los extremos, el polímero que contiene azufre con extremos modificados tiene un peso molecular promedio en número de 200 a 6.000 Daltons, de 500 a 5.000 Daltons, de 1.000 a 5.000 Daltons, de 1.500 a 4.000 Daltons, y en determinadas realizaciones, de 2.000 a 3.600 Daltons.

Algunos polímeros que contienen azufre modificados en los extremos proporcionados mediante la presente divulgación tienen la estructura de Fórmula (II):

15



(II)

donde n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y cada R³ es -OR^{3'} en la que R^{3'} se selecciona entre un grupo terminado en vinilo, un grupo terminado en sililo, un grupo terminado en amina, un grupo terminado en epoxi, y un grupo terminado en tiol.

- 25 En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, alcanodiilo C₂₋₄, alcanodiilo C₂₋₃, y en determinadas realizaciones, etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (II), cada R¹ es etano-1,2-diilo.

En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, alquilo C₁₋₄, alquilo C₁₋₃, y en determinadas realizaciones, alquilo C₁₋₂. En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (II), cada R² es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, metilo, y en determinadas realizaciones etilo.

En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R¹ es el mismo y se selecciona entre un alcanodiilo C₂₋₃ tal como etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo; y cada R² es el mismo y se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃ tal como metilo, etilo, y propilo. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R¹ es etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R² es hidrógeno. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R¹ es etano-1,2-diilo y cada R² es hidrógeno.

40

En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), n es un número entero seleccionado entre 1 y 50, un número entero seleccionado entre 2 y 40, un número entero seleccionado entre 4 y 30, y en determinadas realizaciones, n es un número entero seleccionado de 7 y 30.

- 45 En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada p es el mismo y es 1, y en determinadas realizaciones, cada p es el mismo y es 2.

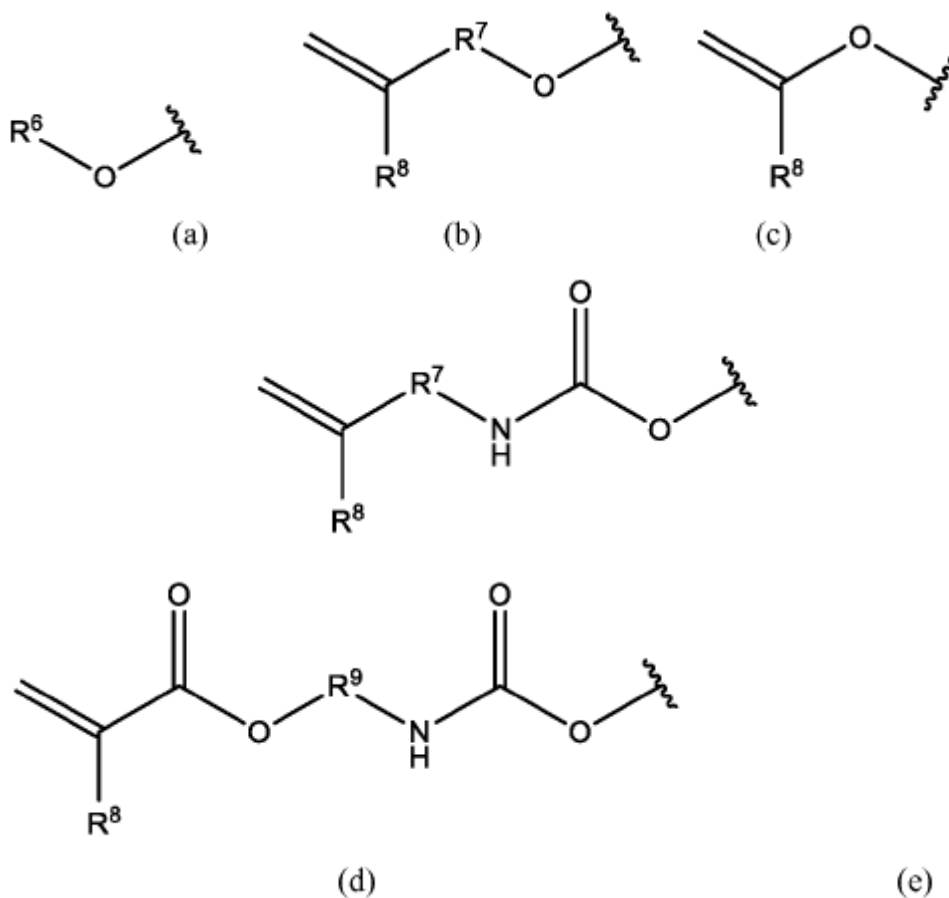
En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre de Fórmula (II) tiene un peso molecular promedio en número de 200 a 6.000 Daltons, de 500 a 5.000 Daltons, de 1.000 a 5.000 Daltons, de 1.500 a 4000 Daltons, y en determinadas realizaciones, de 2.000 a 3.600 Daltons.

50

En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (II), cada R³ es el mismo.

En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (II), cada R³ es un grupo terminado en vinilo y se selecciona independientemente entre un grupo de Fórmula (a), Fórmula (b), Fórmula (c), Fórmula (d), y Fórmula (e):

55



y

5

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

10

15

En determinadas realizaciones, cada R^6 se deriva de un monoisocianato alifático etilénicamente insaturado, un monoisocianato alicíclico etilénicamente insaturado, y en determinadas realizaciones, un monoisocianato aromático etilénicamente insaturado.

20

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

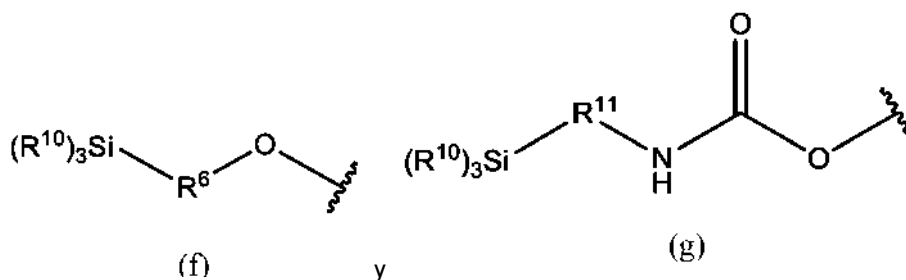
En determinadas realizaciones de Fórmula (b), Fórmula (c), Fórmula (d), y Fórmula (e), cada R^8 se selecciona entre hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo y n-propilo.

25

En determinadas realizaciones de Fórmula (e), cada R^9 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , arenodiilo C_{6-12} , arenodiilo C_{6-12} sustituido, cicloalcanodiilo C_{3-12} , cicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, alcanoarendiilo C_{7-18} , alcanoarendiilo C_{7-18} sustituido, alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} , y alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} sustituido. En determinadas realizaciones de Fórmula (e), cada R^9 es el mismo y se selecciona de metano-diilo, etano-1,2-diilo, y propano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones de Fórmula (e), cada R^9 es alcanodiilo C_{2-5} , alcanodiilo C_{2-4} , alcanodiilo C_{2-3} , y en determinadas realizaciones, etano-1,2-diilo.

30

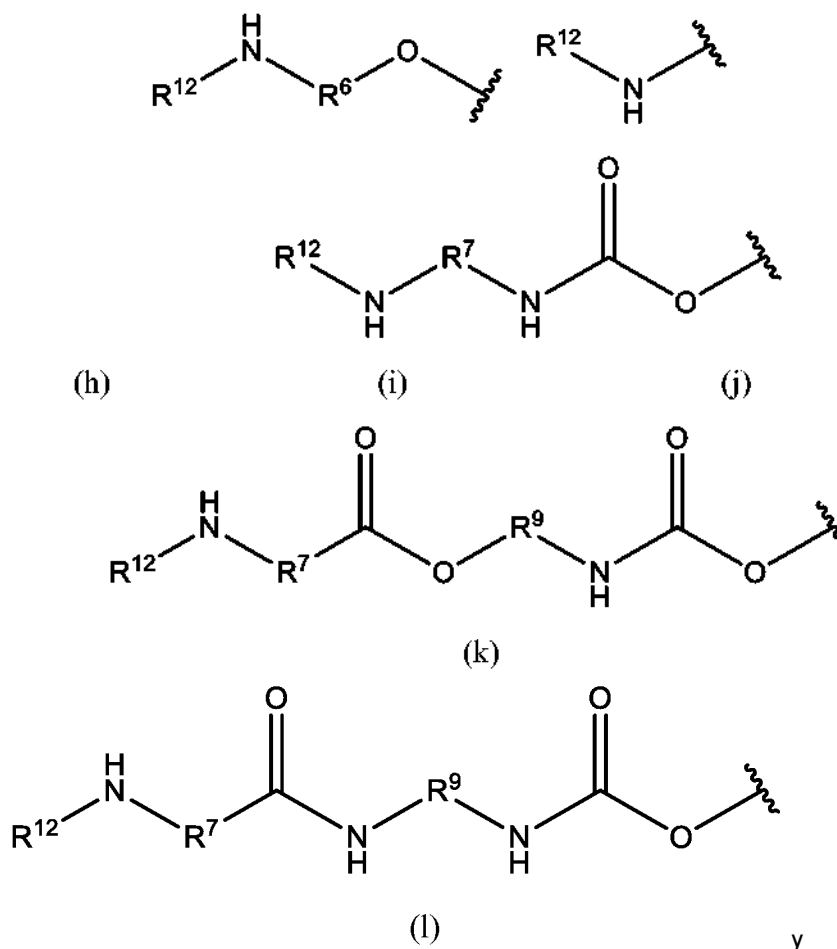
En determinadas realizaciones de polímeros de Fórmula (II), cada R^3 es un grupo terminado en sililo de Fórmula (f) y Fórmula (g):

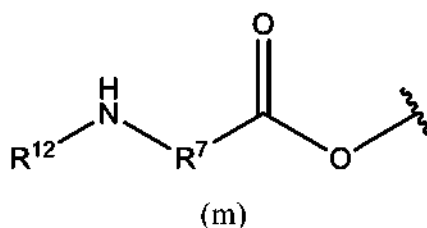


5 donde cada R^6 se deriva de un monoisocianato etilénicamente insaturado; cada R^{10} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , cicloalquilo C_{5-6} , cicloalquilalquilo C_{6-12} , fenilo, y fenilalquilo C_{7-12} ; en la que al menos uno de R^{10} es alcoxi C_{1-6} ; y cada R^{11} es alcanodiilo C_{1-6} .

10 En determinadas realizaciones de Fórmula (g), cada R^{11} se selecciona de metano-diilo, etano-1,2-diilo, y propano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones de Fórmula (f) y Fórmula (g), cada R^{10} es el mismo y se selecciona de metoxi, etoxi y propoxi. En determinadas realizaciones de Fórmula (f) y Fórmula (g), el grupo terminado en sililo es un trialkoxisilano, en determinadas realizaciones, un dialcoxisilano, y en determinadas realizaciones, un monoalkoxisilano.

15 En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (II), cada R^3 es un grupo terminado en amina y se selecciona independientemente entre un grupo de Fórmula (h), Fórmula (i), Fórmula (j), Fórmula (k), Fórmula (l), y Fórmula (m):





donde cada R^6 se selecciona de un grupo derivado de un diisocianato y un grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado; cada R^7 se selecciona de un enlace y alcanodiilo C_{2-6} ; cada R^9 se selecciona entre
 5 alcanodiilo C_{2-6} , heteroalcanodiilo C_{2-6} , arenodiilo C_{6-12} , arenodiilo C_{6-12} sustituido, heteroarenodiilo C_{6-12} , heteroarenodiilo C_{6-12} sustituido, cicloalcanodiilo C_{3-12} , cicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, heterocicloalcanodiilo C_{3-12} , heterocicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, alcanoarenodiilo C_{7-18} , heteroalcanoarenodiilo C_{7-18} sustituido, alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} y alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} sustituido; y cada R^{12} se selecciona entre hidrógeno,
 10 C_{7-18} sustituido, alquilcicloalquilo C_{4-18} , y alquilcicloalquilo C_{4-18} sustituido.

En determinadas realizaciones de Fórmula (h), cada R^6 es un grupo derivado de un diisocianato, y en determinadas realizaciones, el grupo se deriva de TDI, ISONATE™ 143L (diisocianato de difenilmetano modificado con policarbodiimida), DESMODUR® N3400 (1,3-diazetidina-2,4-diona, 1,3-bis(6-isocianatohexilo)-), DESMODUR® (I)
 15 (diisocianato de isoforona, IPDI), de DESMODUR® W (H₁₂MDI).

En determinadas realizaciones de Fórmula (h), cada R^6 es un grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado, y en determinadas realizaciones se selecciona de metacrilato de 2-isocianoetilo.

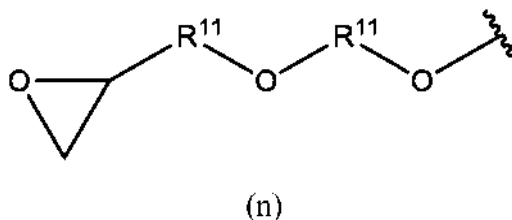
20 En determinadas realizaciones de Fórmula (j), Fórmula (k), Fórmula (l), y Fórmula (m), cada R^7 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-4} , alcanodiilo C_{2-3} , y en determinadas realizaciones se selecciona de etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, propano-1,2-diilo, y propano-1,1-diilo. En determinadas realizaciones de Fórmula (j), Fórmula (k), Fórmula (l), y Fórmula (m), cada R^7 se selecciona de etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo.

25 En determinadas realizaciones de Fórmula (k) y Fórmula (l), cada R^9 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , arenodiilo C_{6-12} , arenodiilo C_{6-12} sustituido, cicloalcanodiilo C_{3-12} , cicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, alcanoarenodiilo C_{7-18} , alcanoarenodiilo C_{7-18} sustituido, alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} , y alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} sustituido.

30 En determinadas realizaciones de Fórmula (h), Fórmula (i), Fórmula (j), Fórmula (k), Fórmula (l), y Fórmula (m), cada R^{12} se selecciona entre alquilo C_1-C_6 , fenilo, y fenilo aminosustituido. En determinadas realizaciones de Fórmula (h), Fórmula (i), Fórmula (j), Fórmula (k), Fórmula (l), y Fórmula (m), cada R^{12} se selecciona entre fenilo, metilo, etilo, propilo, metil-fenilo, etil-fenilo, propil-fenilo, bencilo, fenetilo, $-(CH_2)$ -anilina, y aminofenilo.

35 En determinadas realizaciones de un resto de Fórmula (II), R^7 es $-CH(CH_3)-CH_2-$.

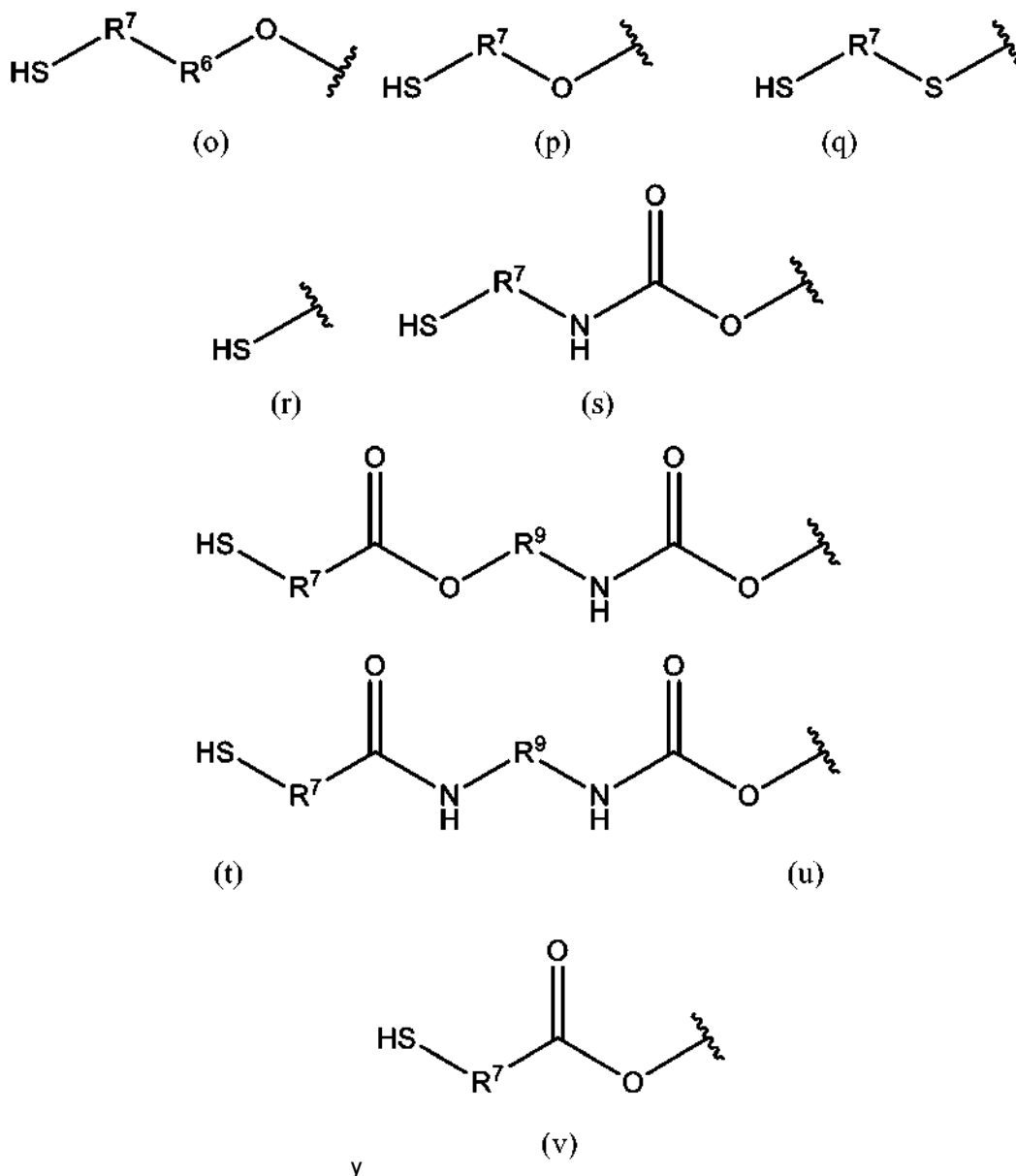
En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (II), cada R^3 es un grupo terminado en epoxi y es un grupo de Fórmula (n):



40 donde cada R^{11} es independientemente alcanodiilo C_{1-6} .

45 En determinadas realizaciones de Fórmula (n), cada R^{11} se selecciona entre metanodiilo, etano-1,2-diilo, y propano-1,3-diilo. En determinadas realizaciones, cada R^{11} es el mismo y se selecciona de metanodiilo, etano-1,2-diilo, y propano-1,3-diilo.

50 En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (II), cada R^3 es un grupo terminado en tiol y se selecciona independientemente entre un grupo de Fórmula (o), Fórmula (p), Fórmula (q), Fórmula (r), Fórmula (s), Fórmula (t), Fórmula (u), y Fórmula (v):



5 donde cada R^6 se selecciona de un resto derivado de un diisocianato y un resto derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado; cada R^7 se selecciona de alcanodiilo C_{2-6} y heteroalcanodiilo C_{2-14} ; y cada R^9 se selecciona de alcanodiilo C_{2-6} , heteroalcanodiilo C_{2-6} , arenodiilo C_{6-12} , arenodiilo C_{6-12} sustituido, heteroarenodiilo C_{6-12} , heteroarenodiilo C_{6-12} sustituido, cicloalcanodiilo C_{3-12} , cicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, heterocicloalcanodiilo C_{3-12} , heterocicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, alcanoarenodiilo C_{7-18} , heteroalcanoarenodiilo C_{7-18} sustituido, alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} , y alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} sustituido.

15 En determinadas realizaciones de Fórmula (o), cada R^6 es un grupo derivado de un diisocianato, y en determinadas realizaciones, el grupo se deriva de TDI, ISONATE™ 143L (diisocianato de difenilmetano modificado con policarbodiimida), DESMODUR® N3400 (1,3-diazetidina-2,4-diona, 1,3-bis(6-isocianatohexilo)-), DESMODUR® I (diisocianato de isoforona, IPDI), o DESMODUR® W (H_{12} MDI).

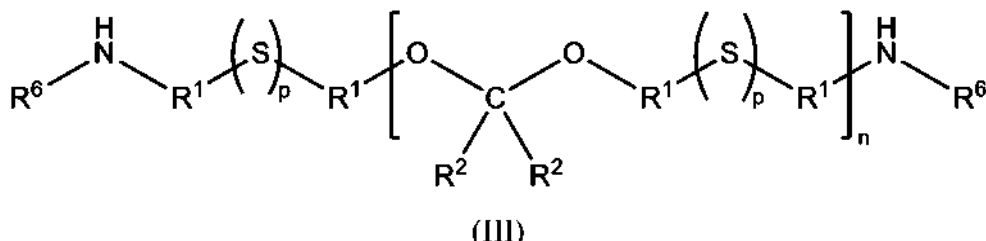
En determinadas realizaciones de Fórmula (o), cada R^6 es un grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado, y en determinadas realizaciones es metacrilato de 2-isocianoetilo.

20 En determinadas realizaciones de Fórmula (o), Fórmula (p), Fórmula (q), Fórmula (s), Fórmula (t), Fórmula (u), y Fórmula (v), cada R^7 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} . En determinadas realizaciones de Fórmula (o), Fórmula (p), Fórmula (q), Fórmula (s), Fórmula (t), Fórmula (u), y Fórmula (v), cada R^7 se selecciona de $-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$, $(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, y $-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$.

25 En determinadas realizaciones de Fórmula (t) y Fórmula (u), cada R^9 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , arenodiilo

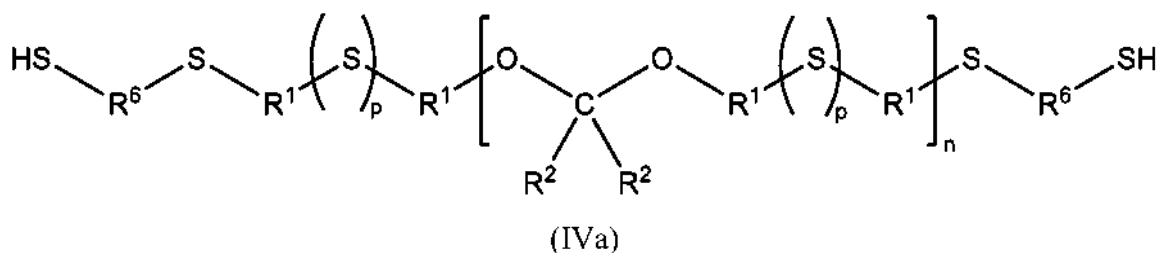
C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, alcanoarendiilo C₇₋₁₈, alcanoarendiilo C₇₋₁₈ sustituido, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈, y alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ sustituido.

5 En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre terminado en amina tiene la estructura de Fórmula (III):

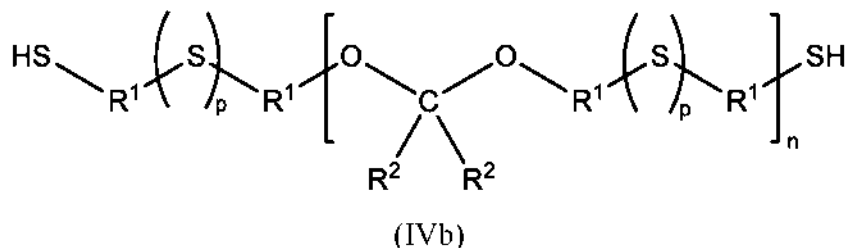


10 donde n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂, y cada R⁶ se selecciona independientemente entre hidrógeno, cicloalquilo C₅₋₆, fenilo, alquilo C₁₋₆. En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (III), cada p es 1, y en determinadas realizaciones cada p es 2. En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (III), cada R¹ puede ser igual o puede ser diferente. En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (III), cada R¹ es alcanodiilo C₂₋₅, alcanodiilo C₂₋₄, alcanodiilo C₂₋₃, y en determinadas realizaciones, etan-1,2-diilo. En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (III), cada R² puede ser el mismo y en determinadas realizaciones puede ser diferente. En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (III), cada R² es hidrógeno, alquilo C₁₋₅, alquilo C₁₋₄, n-propilo, isopropilo, etilo, y en determinadas realizaciones, metilo. En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (III), cada R¹ es el mismo y se selecciona de etano-1,2-diilo, propano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo; y cada R² es el mismo y se selecciona de hidrógeno, metilo, y etilo. En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (III), cada R⁶ es el mismo y se selecciona de hidrógeno, ciclohexilo, fenilo, metilo, etilo, y propilo. En determinadas realizaciones de un polímero de Fórmula (III), n es un número entero seleccionado de 5 a 40, y en determinadas realizaciones, es un número entero seleccionado de 10 a 40.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre terminado en tiol se selecciona de Fórmula (IVa) y Fórmula (IVb):



30



35 donde n es un número entero seleccionado de 1 a 50; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y cada R⁶ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆ y heteroalcanodiilo C₅₋₁₂. En determinadas realizaciones de un polímero de las Fórmulas (IVa) y (IVb), cada p es 1, y en determinadas realizaciones, cada p es 2. En determinadas

realizaciones de un polímero de las Fórmulas (IVa) y (IVb), cada R¹ puede ser el mismo y en determinadas realizaciones, R¹ puede ser diferente. En determinadas realizaciones de un polímero de las Fórmulas (IVa) y (IVb), cada R¹ es alcanodiilo C₂₋₅, alcanodiilo C₂₋₄, propan-1,3-diilo, propano-1,2-diilo, y en determinadas realizaciones, etan-1,2-diilo. En determinadas realizaciones de un polímero de las Fórmulas (IVa) y (IVb), cada R¹ es el mismo y se selecciona de etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo, y cada R² es el mismo y se selecciona de hidrógeno, metilo, y etilo. En determinadas realizaciones de un polímero de las Fórmulas (IVa), cada R⁶ es el mismo y se selecciona de etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo. En determinadas realizaciones de un polímero de las Fórmulas (IVa) y (IVb), n es un número entero seleccionado de 5 a 40, y en determinadas realizaciones, es un número entero seleccionado de 10 a 40.

Síntesis de polímeros que contienen azufre

Los polímeros difuncionales que contienen azufre proporcionados mediante la presente divulgación y sus precursores se pueden preparar según numerosos métodos conocidos de los expertos en la materia, incluidos los descritos en los ejemplos del presente documento. Por ejemplo, para obtener polímeros que contienen azufre difuncionales de Fórmula (I), un diol que contiene azufre y un aldehído y/o cetona se pueden hacer reaccionar en un disolvente orgánico en presencia de un catalizador de ácido sulfónico tal como AMBERLYST™ 15 para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre difuncional de Fórmula (I).

Síntesis de derivados de polímeros difuncionales que contienen azufre con extremos modificados

Los polímeros difuncionales que contienen azufre con extremos modificados proporcionados mediante la presente divulgación y sus precursores se pueden preparar según numerosos métodos conocidos de los expertos en la materia, incluidos los descritos en los Ejemplos del presente documento. Por ejemplo, para obtener polímeros que contienen azufre difuncionales con extremos modificados de Fórmula (II), un polímero que contiene azufre difuncional de Fórmula (I) se puede hacer reaccionar con un compuesto que tiene grupos terminales adecuados.

Por ejemplo, para obtener un polímero que contiene azufre terminado en vinilo de Fórmula (II), un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) se puede hacer reaccionar con un compuesto que contiene un grupo vinilo en el extremo y un grupo isocianato tal como un grupo derivado de TMI, metacrilato de 2-isocianoetilo, o isocianato de alilo, en presencia de un catalizador de dilaurato de dibutilestaño a 76 °C. Como ejemplo adicional, un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) se puede hacer reaccionar con un alcohol tal como 3-buteno-1-ol y un aldehído tal como formaldehído en presencia de un ácido sulfónico (por ejemplo, 4,7 meq/g H⁺) tal como AMBERLYST™ 15 en un disolvente orgánico tal como tolueno para proporcionar un polímero que contiene azufre terminado en vinilo de Fórmula (II).

Los polímeros que contienen azufre terminados en sililo de Fórmula (II) se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) con un isocianatoalquiltrialcoxisilano tal como un 3-isocianatopropiltrimetoxisilano o 3-isocianatopropiltriethoxisilano en presencia de dilaurato de dibutilestaño a una temperatura de 76 °C para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en sililo de Fórmula (II).

Los polímeros que contienen azufre terminados en epoxi de Fórmula (II) se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) en la presencia de un monoepóxido tal como epiclorhidrina para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en epóxido de Fórmula (II).

Los polímeros que contienen azufre terminados en amina de Fórmula (II) se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre terminado en vinilo de Fórmula (II)(d) con anilina, una anilina aminosustituida tal como 4-(aminometil)anilina, o una alquilamina tal como n-butilamina opcionalmente en presencia de un catalizador tal como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) en un disolvente orgánico para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en amino de Fórmula (III). Como alternativa, los polímeros que contienen azufre terminados en amina de Fórmula (III) se pueden obtener haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre terminado en isocianato de Fórmula (I) con una diamina tal como 4-(aminometil)anilina para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en amina de Fórmula (III). Los polímeros que contienen azufre terminado en amina de Fórmula (III) también se pueden obtener haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) con un benzoato aminosustituido tal como 4-aminobenzoato de etilo en presencia de Bu₂SnO o NaOMe a temperatura elevada para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en amino de Fórmula (I). Los polímeros que contienen azufre terminado en amino de Fórmula (III) también se puede preparar haciendo reaccionar un éster de tosilo de un polímero que contiene azufre de Fórmula (III) con un compuesto que contiene amina tal como anilina en un disolvente orgánico a temperatura elevada para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en amina de Fórmula (III).

Los polímeros que contienen azufre terminados en tiol de Fórmula (IV) se pueden preparar mediante la reacción de un polímero que contiene azufre terminado en vinilo de Fórmula (II) tal como el aducto de metacrilato de 2-isocianoetilo o el aducto de isocianato de alilo como se divulga en el presente documento con un ditiol tal como

DMDO. Los polímeros que contienen azufre terminados en tiol de Fórmula (IV) se pueden preparar también haciendo reaccionar un éster de tosilo de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) con NaSH en presencia de $\text{MeN}(\text{Bu})_3^+\text{Cl}^-$ en agua para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en tiol de Fórmula (IV). Como alternativa, un éster de tosilo de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) se puede hacer reaccionar con tiourea en presencia de $\text{MeN}(\text{Bu})_3^+\text{Cl}^-$ en agua para proporcionar la sal de tosionato del aducto de tiourea, que a continuación se puede hacer reaccionar en presencia de base a elevada temperatura para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en tiol de Fórmula (IV). Como alternativa, para obtener polímeros que contienen azufre terminado en tiol de Fórmula (IV), un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) se puede hacer reaccionar en primer lugar con un diisocianato tal como TDI en presencia de dilaurato de dibutilestano de 75 °C a 80 °C para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en isocianato de Fórmula (IV). El polímero que contiene azufre terminado en isocianato de Fórmula (IV) se puede hacer reaccionar a continuación con un mercaptoalcohol tal como 2-mercaptoetanol o 3-mercaptopropanol para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en tiol de Fórmula (IV).

Los polímeros que contienen azufre terminados en isocianato de Fórmula (II) se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) con un diisocianato tal como TDI, ISONATE™ 143L (diisocianato de difenilmetano modificado con policarbodiimida), DESMODUR® N3400 (1,3-diazetidina-2,4-diona, 1,3-bis(6-isocianatohexilo)-), DESMODUR® I (diisocianato de isoforona, IPDI), o DESMODUR® W (H₁₂MDI) opcionalmente en presencia de un catalizador tales como dilaurato de dibutilestano a una temperatura de 70 °C a 80 °C. Los polímeros que contienen azufre terminado en isocianato pueden usarse como intermedios en la síntesis de otros polímeros que contienen azufre modificados en los extremos tales como algunos polímeros que contienen azufre terminados en amina y terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación.

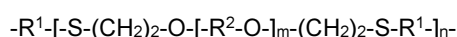
Propiedades de los polímeros difuncionales que contienen azufre con extremos modificados

En determinadas realizaciones, Los polímeros que contienen azufre difuncionales con extremos modificados proporcionados mediante la presente divulgación son líquidos a temperatura ambiente. Por otra parte, en determinadas realizaciones, los polímeros que contienen azufre tienen una viscosidad, a un 100 % de sólidos, de no más de 500 poise, tal como de 10 a 300 poise o, en algunos casos, 100 a 200 poise, a una temperatura de 25 °C y a una presión de 760 mm Hg determinados según la norma ASTM D-2849 n.º 79-90 usando un viscosímetro Brookfield CAP 2000. En determinadas realizaciones, la T_g (temperatura de transición vítrea) del polímero que contiene azufre proporcionado mediante la presente divulgación no es mayor de -40 °C, y en determinadas realizaciones, no es mayor de -50 °C.

Usos

Los polímeros que contienen azufre difuncionales con extremos modificados proporcionados mediante la presente divulgación se pueden usar en composiciones, tales como selladores, revestimientos, y/o composiciones para conexiones eléctricas que incluyen uno o más de los polímeros que contienen azufre proporcionados mediante la presente divulgación. Una composición selladora se refiere a una composición que puede producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones operativas, tales como humedad y temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, tal como agua, combustible y otros líquidos y gases. En determinadas realizaciones, las composiciones selladoras proporcionadas por la presente divulgación son útiles, por ejemplo, como selladores en la industria aeroespacial y como revestimientos para tanques de combustible.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden, además de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), Fórmula (III), Fórmula (IVa), Fórmula (IVb), o un producto de la reacción de una cualquiera de las reacciones divulgadas en el presente documento, o una combinación de cualquiera de los anteriores, uno o más polímeros que contienen azufre adicional. Un polímero que contiene azufre puede ser cualquier polímero que contiene al menos un átomo de azufre en la unidad de repetición, incluidos tioles poliméricos, politioles, tioéteres, politioéteres, poliformilos, y polisulfuros. Un "tiol," como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que comprende un grupo tiol o mercaptano, es decir, un grupo "SH", bien como el único grupo funcional o en combinación con otros grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, como en el caso de, por ejemplo, tiogliceroles. Un politiol se refiere a un compuesto tal que tiene más de un grupo SH, tal como un ditiol o un tiol de funcionalidad superior. Dichos grupos están, de forma típica, en el extremo y/o son colgantes de forma que tienen un hidrógeno activo que puede reaccionar con otros grupos funcionales. Como se usa en el presente documento, el término "polisulfuro" se refiere a cualquier compuesto que comprende un enlace sulfuro-sulfuro (-S-S-). Un poliol puede comprender un sulfuro tanto en el extremo como colgante (-SH) y un átomo de azufre no reactivo (-S- o -S-S-). Por tanto, el término poliol abarca por lo general politioéteres y polisulfuros. Los ejemplos de polímeros que contienen azufre adicionales adecuados en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen, por ejemplo, los divulgados en las patentes de Estados Unidos con números 6,172,179, 6,509,418, y 7,009,032. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un politioéter que tiene la estructura:



en la que R¹ se selecciona de un alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, cicloalquilalcanodiilo C₆₋₁₀, $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$, y $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$ en la que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo; R² se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, cicloalquilalcanodiilo C₆₋₁₀, y $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-}(\text{CH}_2)_r\text{-}$; X se selecciona entre O, S, y -NR⁶-, donde R⁶ se selecciona entre hidrógeno y metilo; m es un número entero seleccionado de 0 a 10; n es un número entero seleccionado de 1 a 60; p es un número entero seleccionado de 2 a 6; q es un número entero seleccionado de 1 a 5 y r es un número entero seleccionado de 2 a 10. Dichos politioéteres se describen en la patente de EE.UU. n.º 6.172.179 en la col. 2, línea 29 a la col. 4, línea 34. El uno o más polímeros adicionales que contienen azufre pueden ser difuncionales o multifuncionales, por ejemplo, que tienen de 3 a 6 grupos terminales, o una mezcla de los mismos.

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

Los agentes de curado adecuado en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen composiciones que pueden reaccionar con los grupos terminales del polímero que contiene azufre, tales como los compuestos que son reactivos con grupos hidroxilo, grupos vinilo, grupos epoxi, grupos tiol, grupos amina, o grupos isocianato.

Los ejemplos de agentes de curado adecuados que pueden reaccionar con grupos hidroxilo incluyen diisocianatos y poliisocianatos, cuyos ejemplos se divulgan en el presente documento.

Los ejemplos de agentes de curado adecuados que pueden reaccionar con grupos vinilo incluyen ditioles y politioles, cuyos ejemplos se divulgan en el presente documento.

Los polímeros que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación se hidrolizan en presencia de agua, que induce la autopolimerización por condensación. Otros catalizadores para usar con los polímeros que contienen azufre terminados en sililo incluyen compuestos de organotitanio tales como tetraisopropoxititanio, tetra-*terc*-butoxititanio, di(isopropoxi)bis(etilacetato)acetato)titanio, y di(isopropoxi)bis(acetilacetato)acetato)titanio; compuestos de organoestaño, dilaurato de dibutilestaño, bisacetilacetato de dibutilestaño, y octilato de estaño; dicarboxilatos de metal tales como dioctilato de plomo; compuestos de organocirconio, tales como tetraacetilacetato de circonio; y compuestos de organoaluminio tales como triacetil-acetonato de aluminio. Los ejemplos específicos incluyen diisopropoxi bis(etil acetato)acetato)titanio, diisopropoxi bis(acetil acetato)acetato)titanio, y dibutoxi bis(metil acetato)acetato)titanio. Se puede apreciar que puesto que el agente de curado de los polímeros que contienen azufre terminados en sililo pueden tener humedad atmosférica, no es necesario incluir un agente de curado en una composición curable que contiene polímeros que contienen azufre terminados en sililo. Por lo tanto, las composiciones que comprenden polímeros que contienen azufre terminados en sililo y un agente de curado para el grupo sililo se refieren a la humedad atmosférica.

Los ejemplos de agentes de curado adecuados que pueden reaccionar con grupos epoxi incluyen aminas tales como dietilentriamin (DTA), trielentetramina (TTA), tetraetilenpentamina (TEPA), dipropenodiamina (DPDA), dietilaminopropilamina (DEAPA), N-aminoetilpiperazina (N-AEP), isofoforonodiamina (IPDA), m-xilenodiamina, diaminodifenilmetano (DDM), diaminodifenilsulfona (DDS); aminas aromáticas, ketimina; poliaminas; poliamidas; resinas fenólicas; anhídridos tales como anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico, anhídrido benzofenona tetracarboxílico, bistrimelitato de etilenglicol, tristrimelitato de glicerol, anhídrido maleico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico; polimercaptanos; polisulfuros; agentes de curado de ultravioleta tales como hexafluorofosfato de difenilyodinio, hexafluorofosfato de trifenilsulfonio; y otros agentes de curado conocidos por los expertos en la materia.

Los ejemplos de agentes de curado adecuados que pueden reaccionar con grupos tiol incluyen diepóxido.

Los ejemplos de agentes de curado adecuados que pueden reaccionar con grupos amina incluyen poliisocianatos poliméricos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen poliisocianatos que tienen grupos de la estructura principal seleccionados entre grupos uretano (-NH-C(O)-O-), grupos tiouretano (-NH-C(O)-S-), grupos tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), enlaces ditiouretano (-NH-C(S)-S-), y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

Los ejemplos de agentes de curado adecuados que son reactivos con los grupos isocianato incluyen diaminas, poliaminas, politioles, y polioles, incluidos los divulgados en el presente documento.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden contener del 90 % al 150 %, del 95 % al 125 %, y en determinadas realizaciones, del 95 % al 105 % de la cantidad estequiométrica, donde la cantidad estequiométrica es la proporción entre el número de grupos isocianato reactivos y el número de grupos que reaccionan con los grupos isocianato. Por ejemplo, una composición que contiene el mismo número de grupos isocianato y grupos amina antes de la reacción tendrá una cantidad estequiométrica de grupos isocianato y de grupos amina.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden contener uno o más tipos diferentes de carga. Las cargas adecuadas incluyen las comúnmente conocidas en la técnica, que incluyen cargas inorgánicas, tales como negro de carbón y carbonato de calcio (CaCO_3), y cargas ligeras. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la patente de EE.UU. n.º 6.525.168. En determinadas realizaciones, una composición incluye del 5 % en peso al 60 % en peso de la carga o combinación de cargas, del 10 % en peso al 50 % en peso, y en determinadas realizaciones, del 20 % en peso al 40 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

Como puede apreciarse, los polímeros que contienen azufre, agentes de curado, y cargas utilizados en una composición, así como cualesquiera aditivos, se pueden seleccionar para que sean compatibles entre sí.

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

Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que transmite color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. Un colorante puede tener cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones, y/o escamas. En una composición se puede usar un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes.

Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los usados en la industria de la pintura y/o los enumerados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar a una composición mediante el uso de un vehículo triturado, tal como un vehículo de molienda acrílico.

Los ejemplos de pigmento y/o composiciones de pigmento incluyen pigmento de carbazol dioxazina en bruto, azo, monoazo, diazo, naftol AS, tipo sal (escamas), bencimidazolona, isoindolinona, isoindolina, ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol (rojo de DPPBO), dióxido de titanio, negro carbón, y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

Los ejemplos de tintes incluyen, aunque no de forma limitativa, los que tienen base de disolvente o de agua tales como verde o azul ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, y quinacridona.

Los ejemplos de tintes incluyen pigmentos dispersados en vehículos miscibles en agua o de base agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el comercio en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercialmente disponibles de Accurate Dispersions, una división de Eastman Chemical, Inc.

Como se ha señalado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, por ejemplo, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas muy dispersados y/o partículas de colorante que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir por molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula menor de 0,5 mm. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas y los métodos para la preparación de las mismas se divulgan en la patente de Estados Unidos N.º 6.875.800. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gas y atrición química (es decir, disolución parcial). Para minimizar la reaglomeración de las nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina en la nanopartícula. Los ejemplos de dispersiones que contienen nanopartículas revestidas con resina y los métodos para fabricarlas se divulgan en la patente de EE.UU N.º 7438,972.

Los ejemplos de composiciones de efectos especiales que se pueden usar en el revestimiento de la presente divulgación incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad,

termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En determinadas realizaciones, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color de la composición cambia cuando se observa el revestimiento desde diferentes ángulos. Los ejemplos de composiciones de efectos de color se divulgan en la patente de Estados Unidos N.º. 6.894.086. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia sea resultado de un diferencial del índice de refracción con el material y no debido al diferencial del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En general, un colorante puede comprender del 1 % en peso al 65 % en peso de una composición, del 2 % en peso al 50 % en peso, tal como del 3 % en peso al 40 % en peso, o del 5 % en peso al 35 % en peso, con el porcentaje en peso basado en el peso total seco de la composición.

Los agentes tixotrópicos, por ejemplo, sílice, se pueden usar en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

Los catalizadores de curado conocidos en la técnica, tales como aminas, pueden estar presentes en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano (DABCO®, comercialmente disponible de Air Products, Chemical Additives Division, Allentown, Pa.) y DMP-30® (una composición acelerante que incluye 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

Los retardantes, tales como ácido esteárico, se pueden usar en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso de una composición, basado en el peso seco total de la composición. Los promotores de la adherencia, pueden estar presentes en una cantidad del 0,1 % en peso al 15 % en peso de una composición, basado en el peso seco total de la composición. Ejemplos de promotores de adhesión incluyen compuestos fenólicos, tales como resina fenólica METHYLON comercializada por Occidental Chemicals, y organosilanos, tales como silanos epoxi, mercapto o amino funcionales, tales como SILQUEST® A-187 y SILQUEST® A-1100 comercializadas por Momentive Performance Materials. Los agentes enmascarantes, tales como aroma a pino u otras fragancias, que pueden ser útiles para enmascarar un posible nivel de olor bajo de la composición, pueden estar presentes en una cantidad del 0,1 % en peso al 1 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender un plastificante que puede facilitar el uso de polímeros que contienen azufre que tengan una temperatura de transición vítrea más alta, T_g , de lo que habitualmente se utilizaría en un sellador para industria aeroespacial. Por ejemplo, el uso de un plastificante puede reducir eficazmente la T_g de una composición, y aumentar de esta forma la flexibilidad a baja temperatura de la composición polimerizable curada más allá de lo que se esperaría sobre la base de la T_g de los polímeros que contienen azufre en solitario. Los plastificantes adecuados en algunas realizaciones de las composiciones incluyen, por ejemplo, ésteres de ftalato, parafinas cloradas, y terfenilos hidrogenados. Un plastificante o combinación de plastificantes puede constituir del 1 % en peso al 40 % en peso de una composición, o del 1 % en peso al 10 % en peso de una composición. En determinadas realizaciones, una composición puede comprender uno o más disolventes orgánicos, tal como alcohol isopropílico, en una cantidad, por ejemplo, del 0 % en peso al 15 % en peso, del 0 % en peso al 10 % en peso, o del 0 % en peso al 5 % en peso, basado en el peso no seco total de la composición.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación están prácticamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas, de cualquier disolvente, tal como un disolvente orgánico o un disolvente acuoso, *es decir*, agua. Dicho de otra manera, en determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación tienen prácticamente un 100 % de sólidos.

En determinadas realizaciones, las composiciones, tales como composiciones selladoras, pueden proporcionarse como composiciones multienvase, tales como composiciones de dos envases, en el que un envase comprende uno o más polímeros que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación y un segundo envase comprende uno o más agentes de curado para el uno o más polímeros que contienen azufre. Los aditivos y/u otros materiales se pueden añadir a cualquier envase según se desee o sea necesario. Los dos envases pueden combinarse y mezclarse antes de su uso. En determinadas realizaciones, la vida útil del politioéter mixto y el agente de curado es de al menos 30 minutos, al menos 1 hora, al menos 2 horas, y en determinadas realizaciones, más de 2 horas, donde el tiempo de vida útil se refiere al período de tiempo en que la composición sigue siendo adecuada para su uso como sellador después de la mezcla.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar a cualquiera de diversos sustratos. Los ejemplos de sustratos a los que se puede aplicar una composición incluyen titanio, acero inoxidable y aluminio, que puede estar anodizado, cebado, revestido con una capa orgánica o de cromato; epoxi; uretano; grafito; compuesto de fibra de vidrio; KEVLAR®; acrílicos; y policarbonatos.

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar directamente sobre la superficie de

un sustrato o sobre una capa inferior mediante cualquier proceso de revestimiento adecuado conocido por los expertos en la técnica.

5 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Como se usa en el presente documento, la expresión "resistente al combustible" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, tal como un sellador, que tenga porcentaje en volumen de hinchado no superior al 40 %, en algunos casos no superior al 25 %, en algunos casos no superior al 20 %, en otros casos más no superior al 10 %, después de la inmersión durante una semana a 60 °C (140°F) la presión ambiental en un Jet Reference Fluid (JRF) Tipo I de acuerdo con métodos
10 similares a los descritos en las normas ASTM D792 (American Society for Testing and Materials) o AMS 3269 (Aerospace Material Specification. El Jet Reference Fluid JRF Tipo I, que se utiliza en la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (véase la norma AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989, §3.1.1 etc., disponible de la SAE (Society of Automotive Engineers): tolueno: 28 ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 ± 1 % en volumen; isooctano: 38 ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: $1 \pm 0,005$ % en volumen.
15

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellador, que muestra un alargamiento de al menos 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 2,8 MPa (400 psi) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma AMS 3279, §3.3. 17.1, procedimiento de ensayo
20 AS5127/1, §7.7.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, dicho sellador presenta una resistencia a la cizalladura con solapamiento mayor de 1,4 MPa (200 psi) y en algunos casos de al menos 2,8 MPa a 400 psi cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma SAE AS5127/1 párrafo 7.8.
25

En determinadas realizaciones, un sellador curado que comprende un polímero que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación satisface los requisitos para selladores aeroespaciales como se establece en la norma AMS 3277.

30 Asimismo, se proporcionan métodos para sellar una abertura utilizando una composición proporcionada por la presente divulgación. Estos métodos comprenden, por ejemplo, aplicar una composición proporcionada por la presente divulgación a una superficie para sellar una abertura; y curar la composición. En determinadas realizaciones, una composición se puede curar en condiciones ambientales, donde las condiciones ambientales se refieren a una temperatura de 20 °C a 25 °C. En determinadas realizaciones, una composición se puede curar en condiciones que abarcan una temperatura de 0 °C a 100 °C y una humedad de 0 % de HR al 100 % de HR.
35 En determinadas realizaciones, una composición se puede curar a una temperatura más alta tal como al menos 30 °C, al menos 40 °C, y en determinadas realizaciones, al menos 50 °C. En determinadas realizaciones, una composición se puede curar a temperatura ambiente, *por ejemplo*, 25 °C. En determinadas realizaciones, una composición se puede curar tras su exposición a radiación actínica, tal como radiación ultravioleta. Como también se apreciará, los métodos se pueden usar para sellar aberturas en vehículos aeroespaciales.
40

Ejemplos

45 Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se ilustran además por referencia a los siguientes ejemplos, que describen la síntesis, propiedades y usos de determinados polímeros que contienen azufre. Resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse muchas modificaciones, tanto en materiales como en métodos, sin apartarse del alcance de la divulgación.

Ejemplo 1

50 Síntesis de polímeros que contienen azufre

Tiodiglicol (549,84 g), paraformaldehído (95 % de pureza) (150,40 g), ditioidiglicol (77,1 g), AMBERLYST® 15 (107,7 g, Dow Chemical Company), y tolueno (1.000 ml) se cargaron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 2
55 litros. El matraz estaba equipado con una manta calefactora, termopar, controlador de temperatura, y un adaptador Dean-Stark provisto de un condensador de reflujo, embudo de adición, y entrada para nitrógeno con presión positiva. Los reactivos se agitaron bajo atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 118 °C, y se mantuvieron a 118 °C durante aproximadamente 9 h. Durante este periodo, el agua recogida se eliminó periódicamente del adaptador Dean-Stark. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró por succión a través de un embudo
60 Buchner de placa fritada gruesa (volumen de 600 ml) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre la placa fritada. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. El filtrado se secó al vacío con un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador rotatorio, vacío final de 7 torr, baño de agua a 90 °C). Se obtuvo un polímero viscoso (529,8 g) de color amarillo. El polímero que contiene azufre tuvo un número de hidroxilo de 15,8 y una viscosidad de 38,6 Pa·s (386 poise).
65

Ejemplo 2Síntesis de polímeros que contienen azufre

- 5 Tiodiglicol (1.832,79 g), paraformaldehído (95 % de pureza) (360,4 g), AMBERLYST® 15 (319,1 g, Dow Chemical Company) tolueno (1.000 ml) se cargaron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas y 5 litros. El matraz estaba equipado con una manta calefactora, termopar, controlador de temperatura, y un adaptador Dean-Stark provisto de un condensador de reflujo, embudo de adición, y entrada para nitrógeno con presión positiva. Los reactivos se agitaron bajo atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 118 °C, y se mantuvieron a 118 °C durante aproximadamente
- 10 7 h. Durante este periodo, el agua recogida se eliminó periódicamente del adaptador Dean-Stark. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró por succión a través de un embudo Buchner de placa fritada gruesa (volumen de 600 ml) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre la placa fritada. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. El filtrado se secó al vacío con un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador rotatorio, vacío final de 7 torr, baño de agua a 90 °C). Se
- 15 obtuvo un polímero viscoso (1.455,8 g) de color amarillo. El polímero que contiene azufre tuvo un número de hidroxilo de 34,5 y una viscosidad de 9,2 Pa·s (92 poise).

Ejemplo 320 Polímero que contiene azufre terminado en acrilato

- El polímero que contiene azufre del Ejemplo 2 (164,3 g) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada de nitrógeno con presión positiva, y un agitador mecánico (paletas y cojinetes de PTFE). El polímero se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170°F), seguido por la adición de metacrilato de isocianatoetilo (10,1 g) y una solución al 0,01 % dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (1,7 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante
- 25 5 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. Una solución de cloruro de benzoilo al 1 % se disolvió en metil etil cetona (1,8 g) se añadió a continuación a la mezcla de reacción. El polímero resultante tuvo una viscosidad de 17,7 Pa·s (177 poise).
- 30

Ejemplo 4Polímero que contiene azufre terminado en alilo

- 35 El polímero que contiene azufre del Ejemplo 2 (143,1 g) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada de nitrógeno con presión positiva, y un agitador mecánico (paletas y cojinetes de PTFE). El polímero se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170°F), seguido por la adición de isocianato de alilo (4,8 g) y una solución al 0,01 % dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (1,5 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. El polímero resultante tuvo una viscosidad de 17,6 Pa·s (176 poise).
- 40

Ejemplo 5Polímero que contiene azufre terminado en TMI

- 45 El polímero que contiene azufre del Ejemplo 2 (150,9 g) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada de nitrógeno con presión positiva, y un agitador mecánico (paletas y cojinetes de PTFE). El polímero se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170°F), seguido por la adición de isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo (12,7 g, comercialmente disponible de Cytec Industries) y una solución al 0,01 % de dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (1,63 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 6 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. El polímero resultante tuvo una viscosidad de 29,1 Pa·s (291 poise).
- 50

Ejemplo 6Curado del polímero que contiene azufre terminado en acrilato

- La reacción de curado se llevó a cabo en un recipiente de plástico de 100 g equipado con una tapa. El polímero que contiene azufre terminado en acrilato del Ejemplo 3 (40,8 g) e Irgacure® 2022 (0,2 g, 0,5 % en peso, BASF) se mezclaron manualmente en el recipiente. A continuación, el recipiente se introdujo en un mezclador dinámico (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 min a 2.300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa circular (diámetro de 5 pulgadas (12,7 cm)) metálica pretrada con Valspar Mold Release 225, y se colocó bajo radiación ultravioleta (UV) durante 15 s, tiempo después del cual, el polímero había curado por completo. Se usó una unidad de curado Super Six (Fusion Systems Inc.) para proporcionar la radiación UV. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla
- 60 300 W H, que producía longitudes de onda UV comprendidas en el intervalo de 200 nm a 450 nm. Una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medido usando un UV power puck (EIT, Inc., Sterling, VA) se aplicó a la composición
- 65

polimérica. Se obtuvieron hasta 2 pulgadas (5,05 cm) de polímero curado. La dureza del polímero se midió con un durómetro para que sea 32 Shore A. Los datos de dureza se obtuvieron según la norma ASTM D 2240.

Ejemplo 7

5

Curado del polímero que contiene azufre terminado en TMI

La reacción de curado se realizó en un recipiente de plástico de 100 g equipado con una tapa. El polímero que contiene azufre terminado en TMI descrito en el Ejemplo 5 (40,8 g) e IRGACURE® 2022 (0,2 g, 0,5 % en peso) se mezclaron manualmente en el recipiente. A continuación, el recipiente se introdujo en un mezclador dinámico (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 min a 2.300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa circular (diámetro de 5 pulgadas (12,7 cm)) metálica (pretratada con Valspar Mold Release 225) y se colocó bajo luz UV durante 15 s. Se usó una unidad de curado Super Six (Fusion Systems Inc.) para proporcionar la radiación UV. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla 300 W H, que producía longitudes de onda UV comprendidas en el intervalo de 200 nm a 450 nm. Una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medido usando un UV power puck (EIT, Inc., Sterling, VA) se aplicó a la composición polimérica. Se obtuvieron hasta 2 mm de polímero curado.

Ejemplo 8

Polímero que contiene azufre terminado en sililo

El polímero que contiene azufre del Ejemplo 2 (151,5 g) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, y entrada para nitrógeno con presión positiva, agitador mecánico (paletas y rodamientos de PTFE). El polímero se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170°F), seguido por la adición de SILQUEST® A-Link 25 (23,1 g, Momentive Performance Materials) y una solución al 0,01 % dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (2,8 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. El polímero resultante tuvo una viscosidad de 8 Pa·s (80 poise).

Ejemplo 9

Polímero que contiene azufre terminado en sililo

El polímero que contiene azufre del Ejemplo 2 (162,3 g) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada de nitrógeno con presión positiva, y un agitador mecánico (paletas y cojinetes de PTFE). El polímero se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170°F), seguido por la adición de SILQUEST® A-Link 35 (20,6 g, Momentive Performance Materials) y una solución al 0,01 % dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (1,8 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. Una solución de cloruro de benzoilo al 1 % se disolvió en metil etil cetona (1,8 g) se añadió a continuación a la mezcla de reacción. El polímero resultante tuvo una viscosidad de 11,4 Pa·s (114 poise).

Ejemplo 10

Composición selladora: Polímero que contiene azufre terminado en sililo

Se preparó una composición selladora mezclando el polímero que contiene azufre terminado en sililo descrito en Ejemplo 8 y otros ingredientes descritos en la Tabla 1.

50

Tabla 1. Composición selladora

Componente	Carga Peso, gramos
Polímero del Ejemplo 8	35
Negro de carbón	15
Plastificante ¹	2
Metacure T-12 ²	0,5
¹ Comercialmente disponible de Solvay.	
² Comercialmente disponible de Air Products and Chemicals, Inc.	

Después de la mezcla, la composición se precintó en un recipiente exento de humedad y se dejó reposar en el recipiente exento de humedad durante aproximadamente un mes en condiciones ambientales. Después de almacenamiento durante un mes, el recipiente se abrió, exponiendo el polímero al entorno ambiental para curar el polímero. Se tomaron periódicamente medidas de dureza con un durómetro Rex según la norma ASTM D2240. Además, las muestras curadas se sumergieron en el Jet Reference Fuel (JRF) Type I durante 7 días a 140°F (60° C). Tras la inmersión, se midieron el porcentaje de aumento de volumen y el porcentaje de pérdida de peso de la muestra curada según la norma SAE AS5127/1 sección 7.4. Los resultados se presentan en las Tablas 2 y 3.

55

Tabla 2. Tiempo de curado vs. Dureza

Tiempo de curado	Dureza, Shore A
60 días	70

Tabla 3. Aumento de volumen y pérdida de peso después de la inmersión en JRF

Composición selladora	Aumento de volumen promedio, %	Pérdida de peso promedio, %
Ejemplo 10/Tabla 1	8,14	2,13

5 **Ejemplo 11**

Composición selladora: Polímero que contiene azufre terminado en sililo

10 Se preparó una composición selladora mezclando el polímero que contiene azufre terminado en sililo descrito en Ejemplo 9 y otros ingredientes descritos en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición selladora

Componente	Carga Peso, gramos
Polímero del Ejemplo 9	35
Negro de carbón	15
Plastificante	2
Metacure T-12	0,5

15 Después de la mezcla, la composición se precintó a continuación en un recipiente exento de humedad y se dejó reposar en condiciones exentas de humedad durante aproximadamente un mes en condiciones ambientales. Después de un mes de almacenamiento, el recipiente se abrió, exponiendo el polímero al entorno ambiental (temperatura y humedad ambiente) para curar el polímero. Se tomaron periódicamente medidas de dureza con un durómetro Rex según la norma ASTM D2240. Además, las muestras curadas se sumergieron en el Jet Reference Fuel (JRF) Type I durante 7 días a 60 °C (140 °F). Tras la inmersión, se midieron el porcentaje de aumento de
20 volumen y el porcentaje de pérdida de peso de una muestra curada según la norma SAE AS5127/1 sección 7.4. Los resultados se presentan en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5. Tiempo de curado vs. Dureza

Tiempo de curado	Dureza, Shore A
48 h	25
3 días	43
4 días	49
30 días	63

25 Tabla 6. Aumento de volumen y pérdida de peso después de la inmersión en JRF

Composición selladora	Aumento de volumen promedio, %	Pérdida de peso promedio, %
Tabla 4	8,43	1,86

Ejemplo 12

Polímero que contiene azufre terminado en tiol

30 Dimercaptodioxaoctano (2,0 g, disuelto en 40 ml de tolueno) y 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]undec-7-eno (DBU) (0,03 g, comercialmente disponibles de Air Products y Chemicals) se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 300 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada de nitrógeno con presión positiva, y un agitador mecánico (paletas y cojinetes de PTFE). La mezcla se agitó a aprox.
35 200 rpm y el polímero que contiene azufre terminado en acrilato del Ejemplo 3 (54,6 g, disuelto en 40 ml de tolueno) se añadió gota a gota al matraz. La mezcla de reacción se calentó a 100 °C y se mantuvo a 100 °C durante 10 h. A continuación se eliminó el tolueno de la mezcla de reacción al vacío. El polímero resultante tuvo un peso equivalente de mercaptano de 5.129 y una viscosidad de 20,1 Pa·s (201 poise).

40 **Ejemplo 13**

Polímero que contiene azufre terminado en tiol

45 Dimercaptodioxaoctano (4.06 g), el polímero que contiene azufre terminado en acrilato del Ejemplo 3 (93,6 g), y VAZO®-67 (1,1 g, comercialmente disponible de Dupont) se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada de

nitrógeno con presión positiva, y un agitador mecánico (paletas y cojinetes de PTFE). La mezcla se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 80 °C y se mantuvo a 80 °C durante 15 h. Se añadió más cantidad de VAZO®-67 (1,0 g) a la mezcla de reacción durante la reacción. El polímero resultante tuvo un peso equivalente de mercaptano de 4.834 y una viscosidad de 29,9 Pa·s (299 poise).

5

Ejemplo 14

Datos de rendimiento para el polímero que contiene azufre terminado en tiol del Ejemplo 12

10 La reacción de curado se realizó en un recipiente de plástico de 100 g equipado con una tapa. El polímero que contiene azufre terminado en tiol descrito en el Ejemplo 13 (51,3 g), dietilenglicol diviniléter (7,91 g), e IRGACURE® 2022 (0,30 g, 0,5 % en peso) se mezclaron manualmente en el recipiente. A continuación, el recipiente se introdujo en un mezclador dinámico (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 min a 2.300 rpm. El polímero se vertió sobre una
15 tapa circular (diámetro de 5 pulgadas (12,7 cm)) metálica (pretratada con Valspar Mold Release 225) y se colocó bajo luz UV durante 15 s., tiempo después del cual, el polímero había curado por completo. Se usó una unidad de curado Super Six (Fusion Systems Inc.) para proporcionar la radiación UV. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla 300 W H, que producía longitudes de onda UV comprendidas en el intervalo de 200 nm a 450 nm. Una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medido usando un UV power puck (EIT, Inc., Sterling, VA) se aplicó a la composición polimérica.

20

Ejemplo 15

Reacción del polímero que contiene azufre con mercaptoacetato de metilo

25 El polímero que contiene azufre del Ejemplo 2 (89,6 g), mercaptoacetato de metilo (21,4 g) y metóxido de sodio (0,4 g) se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 300 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, agitador mecánico (paletas y rodamientos de PTFE) y una trampa Dean-Stark conectada a un condensador de reflujo, y terminada en la parte superior por una entrada de nitrógeno con presión positiva. La mezcla se calentó a 150 °C y se agitó a 300 rpm. La mezcla se mantuvo a 150 °C durante
30 48 h. El disolvente se eliminó a 150 °C al vacío durante 1,4 h. El polímero resultante tuvo una viscosidad de 41 poise y un peso equivalente de mercaptano de 6.934.

Ejemplo 16

Reacción del polímero que contiene azufre con ácido mercaptoacético

El polímero que contiene azufre del Ejemplo 2(89,6 g), ácido mercaptoacético (13,8 g), complejo de cloruro de hafnio con THF (HfCl₄·2THF, 1,20 g, comercialmente disponible de Aldrich) y tolueno (75 ml) se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 300 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de
40 temperatura, agitador mecánico (paletas y rodamientos de PTFE) y una trampa Dean-Stark conectada a un condensador de reflujo, y terminada en la parte superior por una entrada de nitrógeno con presión positiva. La mezcla se calentó a 130 °C y se agitó a 300 rpm. La mezcla se mantuvo a 130 °C durante 18 h. A continuación se añadió NaHCO₃ (12,8 g) a la mezcla de reacción para consumir el exceso de ácido mercaptoacético mientras se agitaba brevemente durante 4 min. El producto se filtró a través de un embudo Buchner con papel Whatman GF/A (7,0 cm diá.) y se lavó abundantemente con 100 ml de tolueno. El filtrado resultante se sometió al arrastre al vacío (evaporador rotatorio, baño de agua a 90 °C, < 0,67 kPa (5 torr) de vacío final para dar como resultado 90,1 g de un polímero viscoso que tiene una viscosidad de 5,2 Pa·s (52 poise) y un peso equivalente de mercaptano de 4.223.

45

Ejemplo 17

50

Reacción de polímero polifórmico con TDI y mercaptopropanol

El polímero que contiene azufre del Ejemplo 2 (89,6 g) y diisocianato de tolueno (17,5 g) se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 300 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de
55 temperatura, agitador mecánico (paletas y rodamientos de PTFE), y una entrada de nitrógeno. La mezcla se calentó a 71 °C y se agitó a 200 rpm y se mantuvo a 71 °C durante 27 h. A continuación se añadió 3-mercaptopropanol (7,9 g) y la mezcla de reacción se calentó a 77 °C y se agitó a 200 rpm durante 41 h. Finalmente, la mezcla de reacción se calentó a 100 °C al vacío durante 30 min para eliminar el 3-mercaptopropanol sin reaccionar. El polímero resultante tuvo un peso equivalente de mercaptano de 2.630.

60

Ejemplo 18

Polímero que contiene azufre terminado en epoxi

65 Una dispersión de hidruro de sodio al 60 % en aceite mineral (Aldrich) (1,92 g) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas provisto de manta calefactora, termopar, controlador de temperatura, una entrada de nitrógeno

- con presión positiva, y un agitador mecánico, y se protegió con una capa de nitrógeno. La dispersión se lavó tres veces con 5 ml de heptanos. La reacción se agitó a temperatura ambiente, seguido por la adición de una solución premezclada del polímero que contiene azufre del Ejemplo 2 (157,08 g) y dimetilsulfóxido seco (312 g) durante 45 minutos. La reacción se agitó a aprox. 200 rpm durante 4 horas y se añadió epiclohidrina (11,10 g) (Aldrich) gota a gota mientras se dejaba que la reacción alcanzara exotermia a 50 °C. La reacción se mantuvo durante 2 horas a 50 °C, se enfrió a temperatura ambiente, y se agitó durante toda la noche. La solución se vertió sobre 1.100 g de agua y se extrajo dos veces con cloruro de metileno, se lavó con una solución acuosa saturada de NaCl, y se secó con sulfato de sodio. El disolvente se retiró al vacío para proporcionar un aceite de color marrón claro con un peso equivalente de epoxi de 1.960 g/meq.
- 10 Por último, debe apreciarse que hay maneras alternativas de implementar la presente invención. En consecuencia, las presentes realizaciones deben considerarse como ilustrativas y no como restrictivas. Asimismo, las reivindicaciones no se limitan a los detalles proporcionados en el presente documento, y tienen el derecho de su ámbito más amplio y los equivalentes de los mismos.

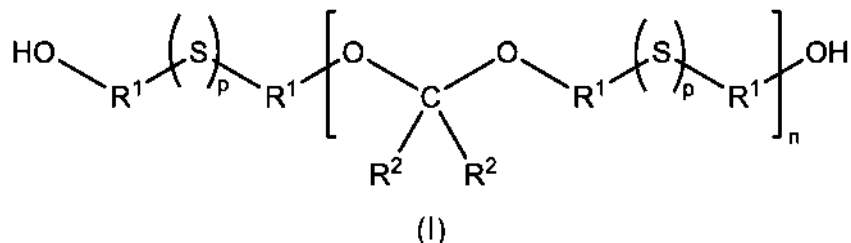
15

REIVINDICACIONES

1. Un polímero que contiene azufre con extremos modificados, que comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden:

5

(a) un polímero que contiene azufre de Fórmula (I):



10 en la que:

n es un número entero seleccionado de 1 a 50;

cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2;

cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; y

15

cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂ y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y

20

(b) un compuesto que comprende un grupo en el extremo seleccionado entre un grupo vinilo, un grupo sililo, un grupo amino y un grupo epoxi; y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxiterminales del polímero de Fórmula (I).

2. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 1, en donde el polímero que contiene azufre de Fórmula (I) comprende los productos de reacción de:

25

(i) un diol que contiene azufre; y

(ii) un reactivo seleccionado entre un aldehído, cetona y una combinación de los mismos.

3. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 2, en el que el diol que contiene azufre se selecciona de 2,2'-tiodietanol, 3,3'-tiobis(propan-1-ol), 4,4'-tiobis(butan-1-ol) y una combinación de cualquiera de los anteriores.

30

4. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 2, en el que (ii) es un aldehído y comprende formaldehído.

35

5. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 1, en donde el polímero que contiene azufre de Fórmula (I) tiene un número de hidroxilo de 10 a 100.

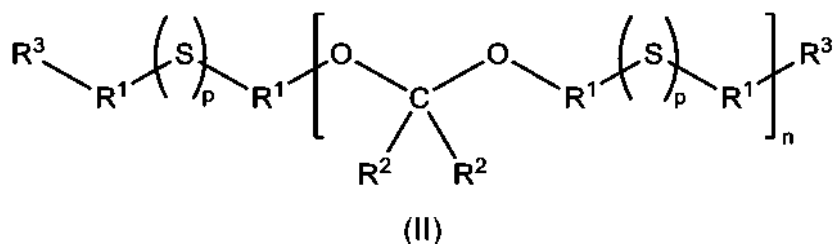
6. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 1, en el que cada R¹ es el mismo y se selecciona de etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo; y cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno, metilo y etilo.

40

7. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 1, en el que n es un número entero seleccionado de 7 a 30.

45

8. Un polímero que contiene azufre con extremos modificados de Fórmula (II):



en la que:

n es un número entero seleccionado de 1 a 50;

cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2;

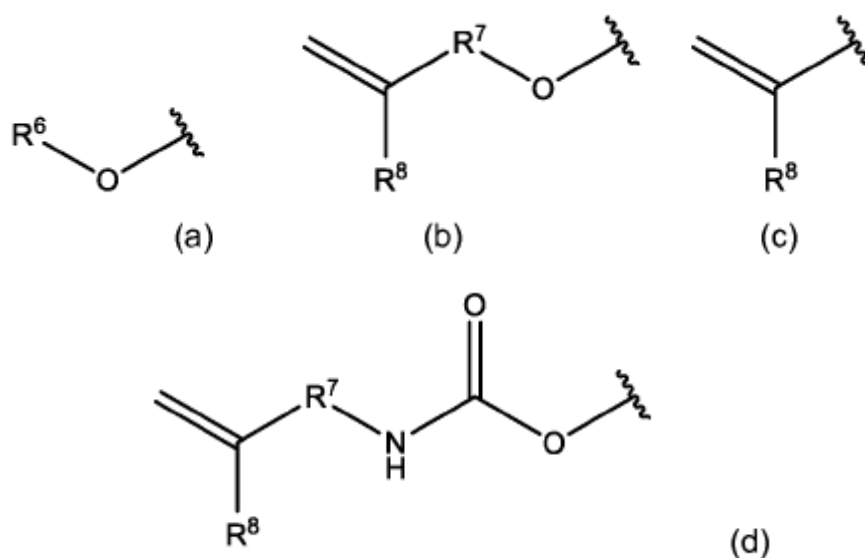
5 cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} ;

cada R^2 se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} , fenilalquilo C_{7-12} , fenilalquilo C_{7-12} sustituido, cicloalquilalquilo C_{6-12} , cicloalquilalquilo C_{6-12} sustituido, cicloalquilo C_{3-12} , cicloalquilo C_{3-12} sustituido, arilo C_{6-12} y arilo C_{6-12} sustituido; y

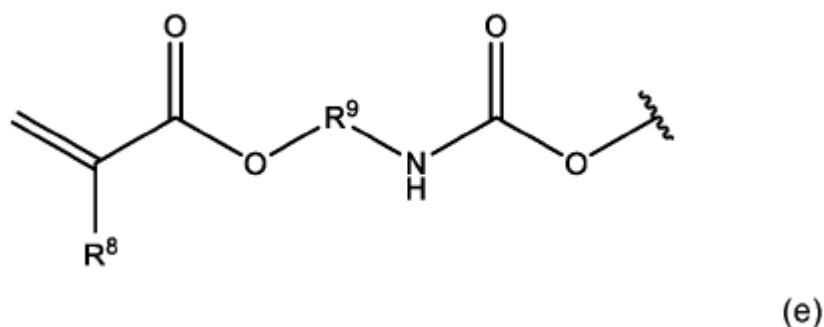
10 cada R^3 es $-OR^{3'}$ en la que $R^{3'}$ se selecciona entre un grupo terminado en vinilo, un grupo terminado en sililo, un grupo terminado en amina, un grupo terminado en epoxi y un grupo terminado en tiol.

9. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 8, en el que cada R^3 es un grupo terminado en vinilo y se selecciona independientemente entre un grupo de Fórmula (a), Fórmula (b), Fórmula (c), Fórmula (d) y Fórmula (e):

15



y



20

en las que:

cada R^6 es un resto derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado;

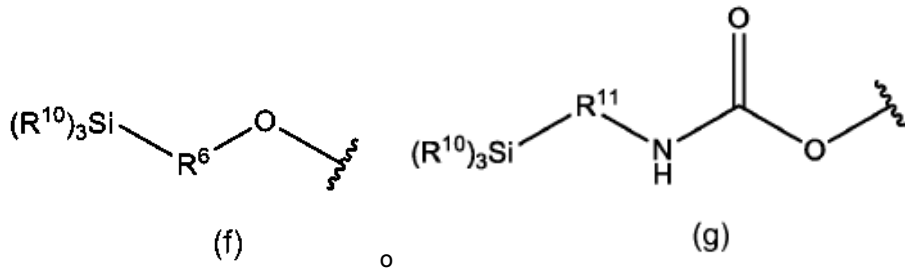
cada R^7 se selecciona de alcanodiilo C_{2-6} y heteroalcanodiilo C_{2-6} ;

25 cada R^8 se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} y fenilo; y

cada R^9 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , heteroalcanodiilo C_{2-6} , arenodiilo C_{6-12} , arenodiilo C_{6-12} sustituido, heteroarenodiilo C_{6-12} , heteroarenodiilo C_{6-12} sustituido, cicloalcanodiilo C_{3-12} , cicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, heterocicloalcanodiilo C_{3-12} , heterocicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, alcanoarendiilo C_{7-18} , heteroalcanoarendiilo C_{7-18} sustituido, alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} y alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} sustituido.

30

10. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 8, en el que cada R^3 es un grupo terminado en sililo y es un grupo de Fórmula (f) o Fórmula (g):

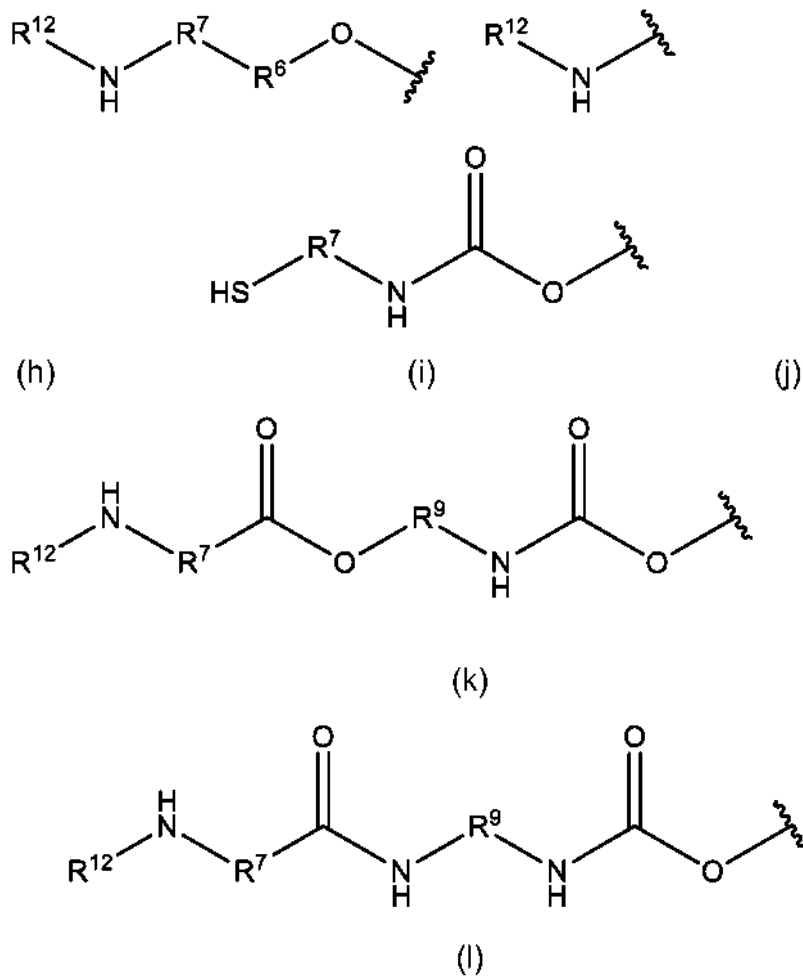


en las que:

cada R^6 se deriva de un monoisocianato etilénicamente insaturado;

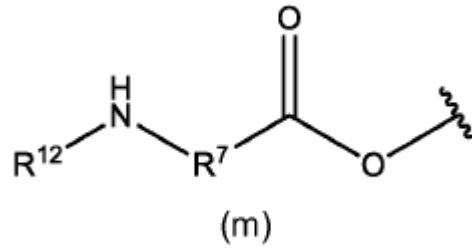
5 cada R^{10} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , cicloalquilo C_{5-6} , cicloalquilalquilo C_{6-12} , fenilo y fenilalquilo C_{7-12} ; en donde al menos uno de R^{10} es alcoxi C_{1-6} ; y cada R^{11} es alcanodiilo C_{1-6} .

10 11. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 8, en el que cada R^3 es un grupo terminado en amina y se selecciona independientemente entre un grupo de Fórmula (h), Fórmula (i), Fórmula (j), Fórmula (k), Fórmula (l) y Fórmula (m):



15

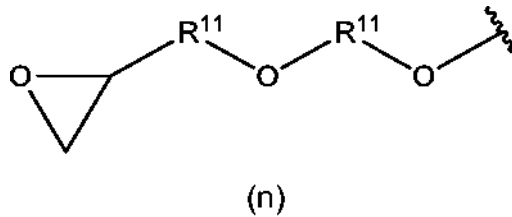
y



en las que:

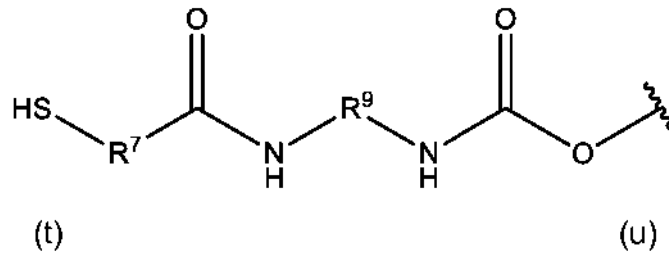
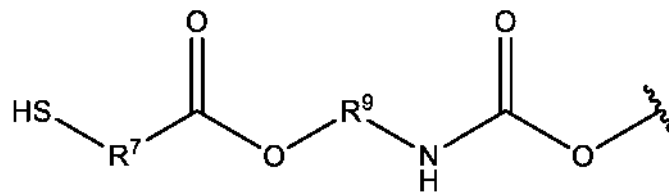
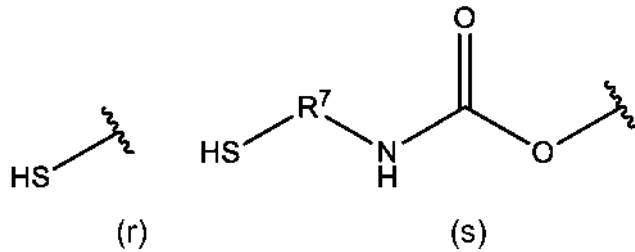
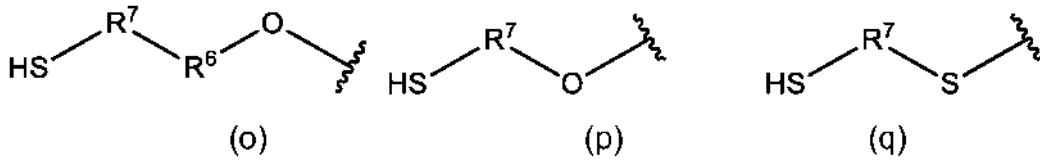
- 5 cada R⁶ se selecciona de un grupo derivado de un diisocianato y un grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado;
 cada R⁷ se selecciona de un enlace y alcanodiilo C₂₋₆;
 cada R⁹ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, heteroalcanodiilo C₂₋₆, arenodiilo C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, heteroarenodiilo C₆₋₁₂, heteroarenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, alcanoarendiilo C₇₋₁₈, heteroalcanoarendiilo C₇₋₁₈ sustituido, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ y alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ sustituido; y
 10 cada R¹² se selecciona entre hidrógeno, alcanodiilo C₁₋₆, arenodiilo C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, alcanoarendiilo C₇₋₁₈, alcanoarendiilo C₇₋₁₈ sustituido, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ y alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ sustituido.

- 15 12. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 8, en el que cada R³ es un grupo terminado en epoxi y es un grupo de Fórmula (n):

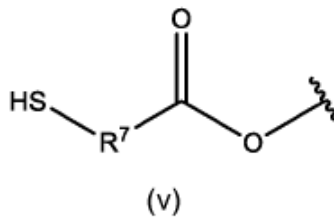


- 20 en la que:
 cada R¹¹ es independientemente alcanodiilo C₁₋₆.

- 25 13. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 8, en el que cada R³ es un grupo terminado en tiol y se selecciona independientemente entre un grupo de Fórmula (o), Fórmula (p), Fórmula (q), Fórmula (r), Fórmula (s), Fórmula (t), Fórmula (u) y Fórmula (v):



y



5

en las que:

- 10 cada R⁶ se selecciona de un resto derivado de un diisocianato y un resto derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado;
 cada R⁷ se selecciona de alcanodiilo C₂₋₁₄ y heteroalcanodiilo C₂₋₁₄; y
 cada R⁹ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, heteroalcanodiilo C₂₋₆, arenodiilo C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, heteroarenodiilo C₆₋₁₂, heteroarenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, alcanoarendiilo C₇₋₁₈, heteroalcanoarendiilo C₇₋₁₈ sustituido, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ y alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ sustituido.

14. Una composición que comprende el polímero que contiene azufre con extremos modificados de las reivindicaciones 1 u 8; y un agente de curado que puede reaccionar con el polímero que contiene azufre con extremos modificados.

20

15. Una abertura sellada con un sellador que comprende la composición de la reivindicación 14.