

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 989**

51 Int. Cl.:

C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/52 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 75/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2015 PCT/US2015/019209**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015 WO15134885**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2015 E 15711618 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 3114188**

54 Título: **Prepolímeros resistentes a combustibles que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael y composiciones de los mismos**

30 Prioridad:

07.03.2014 US 201414200569

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

08.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KELEDJIAN, RAQUEL;
ITO, MARFI y
LIN, RENHE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 707 989 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

Prepolímeros resistentes a combustibles que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael y composiciones de los mismos

5

Campo

La presente divulgación se refiere a prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael y composiciones de los mismos para su uso en aplicaciones sellantes. Los prepolímeros proporcionan composiciones que exhiben estabilidad a temperatura ambiente y una velocidad de curado controlada tras una breve activación.

10

Antecedentes

Los sellantes útiles en aplicaciones aeroespaciales y de otro tipo deben cumplir exigentes requisitos mecánicos, químicos y ambientales. Los sellantes se pueden aplicar a diversas superficies, incluyendo superficies metálicas, revestimientos de imprimación, revestimientos intermedios, revestimientos terminados y revestimientos envejecidos.

15

Con frecuencia se emplean las químicas de curado por adición de Michael en sistemas poliméricos basados en acrílicos y, como se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 3.138.573, se han adaptado para su uso en composiciones de polisulfuro. Las químicas de curado por adición de Michael para polímeros que contienen azufre no solo tienen como resultado sellantes curados que tienen velocidades de curado más rápidas y rendimiento mejorado incluyendo resistencia a combustible y resistencia térmica, sino que también proporciona sellantes con propiedades físicas mejoradas tales como estiramiento. El uso de químicas de curado por adición de Michael para composiciones poliméricas que contienen azufre útiles en aplicaciones de sellantes aeroespaciales se divulga en la Solicitud de Estados Unidos n.º 13/529.237, presentada el 21 de junio de 2012.

20

25

Las composiciones divulgadas en la Solicitud de Estados Unidos n.º 13/529.237 emplean uno o más catalizadores básicos tales como catalizadores de amina. En presencia de una base apropiada tal como 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU) o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) o una amina primaria C₆₋₁₀, la reacción de adición de Michael-tiol es rápida y el tiempo de curado es normalmente menor de 2 horas. Sin un catalizador de base apropiado, la reacción de adición de Michael entre, por ejemplo, un politioéter con terminación de tiol y un aceptor de Michael es lenta proporcionando una vida útil, que depende de la temperatura, de varios días a semanas. Sin embargo, las propiedades físicas de la composición curada son menores que lo deseado para determinadas aplicaciones. Los mecanismos de reacción para las reacciones de adición de Michael-tiol se divulgan por parte de Chan et al., *Macromolecules* 2010, 43, 6381-6388.

30

35

En la práctica, las composiciones anteriores se pueden proporcionar como formulaciones de dos partes en las que el compuesto con terminación de tiol y el aceptor de Michael se proporcionan como componentes por separado, con el catalizador de amina en uno o ambos componentes, y las dos partes mezcladas brevemente antes del uso. Por ejemplo, si la amina catalítica es una amina terciaria, el catalizador de amina puede estar en uno o ambos componentes, y si la amina catalítica es una amina primaria o secundaria, el catalizador de amina se puede incluir únicamente en el componente que contiene el compuesto con terminación de tiol. Como alternativa, el catalizador de base se puede proporcionar como tercer componente, y el componente que contiene el compuesto con terminación de tiol, el componente que contiene el aceptor de Michael, y el componente que contiene el catalizador de base y los tres componentes combinados y se mezcla brevemente antes del uso. Sin embargo, una vez que se mezclan los componentes, la reacción de adición de Michael transcurre y, dependiendo al menos en parte de la temperatura y del tipo de catalizador de amina, la vida útil se limita a menos de 2 horas. Adicionalmente, a medida que la composición comienza el curado, existe escasa capacidad para controlar la velocidad de reacción con el fin de aprovechar las químicas complejas que tienen lugar tras aplicar el sellado a una superficie. Los sistemas catalizados por amina tales como los divulgados en la patente de Estados Unidos n.º 6.172.179 normalmente experimentan curado en 2 horas a 12 horas y aunque exhiben resistencia a combustible y resistencia térmica aceptables para muchas aplicaciones de sellantes aeroespaciales, se desea una vida útil más prolongada tal como de 24 horas a 72 horas y un rendimiento mejorado del producto curado.

40

45

50

Las composiciones que tienen una vida útil prolongada y una velocidad de curado controlada pueden obtenerse por medio del uso de un catalizador de amina de liberación controlada. En estos sistemas, se protege o encapsula un catalizador de amina tal como una base fuerte o una amina primaria que produce una velocidad de reacción rápida y se dispersa en una composición. Tras la exposición, por ejemplo, a radiación ultravioleta, humedad o temperatura, la amina catalítica se libera y cataliza la reacción de adición de Michael. En determinadas realizaciones, dichos sistemas proporcionan una vida útil más prolongada de 2 horas a 12 horas y experimentan curado en 24 a 72 horas tras el tiempo de trabajo útil. Los catalizadores de amina de liberación controlada se han usado como se describe en la Solicitud de Estados Unidos n.º 13/659.152 presentada el 24 de octubre de 2012. El uso de catalizadores de liberación controlada puede proporcionar el curado en los sistemas de demanda. Aunque el rendimiento de los sellantes curados preparados usando composiciones poliméricas que contienen azufre aptas para curado por adición de Michael catalizadas por amina de liberación controlada sea aceptable para muchas aplicaciones sellantes aeroespaciales, se desean propiedades mejoradas tales como mayor resistencia de tracción.

55

60

65

Sumario

5 Se divulgan prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael y el uso de dichos prepolímeros en las composiciones sellantes que tienen propiedades de curado mejoradas y velocidades de reacción de adición de Michael controladas.

10 En un primer aspecto, se proporcionan prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael, que comprenden el producto de reacción de reactivos que comprenden (a) un aducto que contiene azufre con terminación de isocianato; y (b) un compuesto que comprende un grupo reactor con un isocianato; y al menos un grupo de aceptor de Michael, en el que el compuesto comprende un bis(vinilsulfonil)alcohol.

15 En un segundo aspecto, se proporcionan composiciones, que comprenden un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael por medio de la presente divulgación; un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol; y un catalizador de amina.

20 En un tercer aspecto, se proporcionan métodos de síntesis de un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael, que comprenden hacer reaccionar un aducto que contiene azufre con terminación de tiol con un éter hidroxí vinílico para proporcionar un aducto que contiene azufre que terminación de hidroxí; hacer reaccionar un aducto que contiene azufre con terminación de hidróxido con un poliisocianato para proporcionar un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato; y hacer reaccionar el aducto que contiene uretano con terminación de isocianato con un compuesto que comprende un grupo reactivo con un isocianato; y al menos un grupo de aceptor de Michael, en el que el compuesto comprende un bis(vinilsulfonil)alcohol, para proporcionar un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael.

25 Ahora se hace referencia a determinadas realizaciones de 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.

30 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un esquema de reacción para la preparación de prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael de acuerdo con determinadas realizaciones de la presente divulgación.

35 Descripción detallada

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.

45 Se usa un guion que no está entre dos letras o símbolos para indicar un punto de unión covalente de un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, el grupo químico $-\text{CONH}_2$ está unido covalentemente a otro resto químico a través de un átomo de carbono. En ciertos casos, se usa la expresión para indicar el punto de unión.

50 "Alcanoareno" se refiere a un grupo hidrocarburo que tiene uno o más grupos arilo y/o arenodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde arilo, arenodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en la presente memoria. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos arilo y/o arenodiilo es C_{6-12} , C_{6-10} , y en determinadas realizaciones, fenilo o bencenodiilo. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiilo es C_{1-6} , C_{1-4} , C_{1-3} , y en determinadas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo, o etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones, el grupo alcanoareno es alcanoareno C_{4-18} , alcanoareno C_{4-16} , alcanoareno C_{4-12} , alcanoareno C_{4-8} , alcanoareno C_{6-12} , alcanoareno C_{6-10} , y en determinadas realizaciones, alcanoareno C_{6-9} . Los ejemplos de grupos alcanoareno incluyen difenilmetano.

55 "Alcanoarenodiilo" se refiere a un diradical de un grupo alcanoareno. En determinadas realizaciones, el grupo alcanoarenodiilo es alcanoarenodiilo C_{4-18} , alcanoarenodiilo C_{4-16} , alcanoarenodiilo C_{4-12} , alcanoarenodiilo C_{4-8} , alcanoarenodiilo C_{6-12} , alcanoarenodiilo C_{6-10} , y en determinadas realizaciones, alcanoarenodiilo C_{6-9} . Los ejemplos de grupos alcanoarenodiilo incluyen difenil metano-4,4'-diilo.

60 "Alcanodiilo" se refiere a un diradical de un grupo saturado, ramificado o de cadena lineal, de hidrocarburo acídico, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C_{1-18}), de 1 a 14 átomos de carbono (C_{1-14}), de 1 a 6 átomos de carbono (C_{1-6}), de 1 a 4 átomos de carbono (C_{1-4}), o de 1 a 3 átomos de hidrocarburo (C_{1-3}). Se apreciará que un alcanodiilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el alcanodiilo es alcanodiilo C_{2-14} , alcanodiilo C_{2-10} , alcanodiilo C_{2-8} , alcanodiilo C_{2-6} , alcanodiilo C_{2-4} , y en determinadas realizaciones, alcanodiilo C_{2-3} . Los ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metanodiilo ($-\text{CH}_2-$), etano-1,2-diilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), propano-1,3-diilo e iso-propano-1,2-diilo (p. ej., $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$), butano-1,4-diilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), pentano-

1,5-diilo (-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.

5 "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 la presente memoria. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos cicloalquilo 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. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

15 "Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un diradical 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. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.

20 "Alquenilo" se refiere a un grupo que tiene la estructura -CR=CR₂ en la que el grupo alquenilo es un grupo terminal y está unido a una molécula más grande. En dichas realizaciones, cada R se puede seleccionar entre, por ejemplo, hidrógeno y alquilo C₁₋₃. En determinadas realizaciones, cada R es hidrógeno y un grupo alquenilo tiene la estructura -CH=CH₂.

25 "Alcoxi" se refiere a un grupo -OR en el que R es alquilo como se define en la presente memoria. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. En determinadas realizaciones, el grupo alcoxi es alcoxi C₁₋₈, alcoxi C₁₋₆, alcoxi C₁₋₄, y en determinadas realizaciones, alcoxi C₁₋₃.

30 "Alquilo" se refiere a un monoradical de un grupo saturado, ramificado o de cadena lineal, de hidrocarburo acíclico que tiene, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono o de 1 a 3 átomos de carbono. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₁₋₆, alquilo C₁₋₄, y en determinadas realizaciones, alquilo C₁₋₃. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, *tert*-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo y similares. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, y en determinadas realizaciones, alquilo C₁₋₃. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene al menos tres átomos de carbono.

40 "Cicloalcanodiilo" se refiere a un grupo diradical 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. Los ejemplos de grupos cicloalcanodillos incluyen ciclohexano-1,4-diilo, ciclohexano-1,3-diilo y ciclohexano-1,2-diilo.

45 "Cicloalquilo" se refiere a un grupo monoradical 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.

50 "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, un heteroátomo se selecciona entre N y O.

"Heteroalcanoarenodiilo" se refiere a un grupo alcanarenodiilo 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.

55 "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.

60 "Procedente de" hace referencia a un grupo funcional o resto tras la reacción con otro grupo funcional reactivo o resto. Por ejemplo, el resto -CH₂-CH₂-S- puede proceder de la reacción de un grupo alquenilo, -CH=CH₂ con un grupo tiol -SH. De manera similar, el resto -S- puede proceder de la reacción de -SH con un grupo que es reactivo con los grupos tiol. En determinadas realizaciones, un grupo -R'- procede de la reacción del grupo -R con un grupo reactivo. En determinadas realizaciones, un resto -R'- procede de la reacción de un grupo -R con un grupo reactivo.

65 Núcleo de un prepolímero que contiene azufre o aducto hace referencia al resto que forma el prepolímero que contiene azufre o aducto con los grupos funcionales terminales. Por ejemplo, el núcleo del prepolímero que contiene azufre o

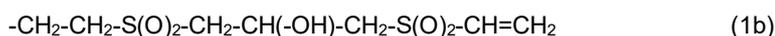
aducto que tiene la estructura R^f-R-R^f donde cada R^f representa un resto que comprende un grupo funcional terminal, es -R-.

5 El núcleo de un diisocianato hace referencia al resto que forman el diisocianato con los grupos isocianato. Por ejemplo, el núcleo de un diisocianato que tiene estructura $O=C=N-R-N=C=O$ viene representado por -R-.

10 Un "aceptor de Michael" hace referencia a un alqueno activado, tal como un grupo alqueno próximo a un grupo de extracción de electrones tal como, por ejemplo, una cetona, halo, carbonilo (-CO), nitro (-NO₂), nitrilo (-CN), alcóxicarbonilo (-COOR), fosfonato (-PO(OR)₂), trifluorometilo (-CF₃), sulfonilo (-SO₂-), trifluorometanosulfonilo (-SO₂CF₃), o p-toluensulfonilo (-SO₂-C₆H₄-CH₃). En determinadas realizaciones, el grupo de aceptor de Michael está seleccionado entre una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldimina, una oxazolidina y un acrilato. En determinadas realizaciones, el aceptor de Michael o grupo aceptor de Michael no engloba acrilatos.

15 Un "compuesto de aceptor de Michael" hace referencia a un compuesto que comprende al menos un grupo de aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, un compuesto de aceptor de Michael es divinilsulfona, y un grupo aceptor de Michael es vinilsulfonilo, por ejemplo, $-S(O)_2-CH=CH_2$. Otros ejemplos de aceptores de Michael se divulgan en Mather y col., *Prog. Polym. Sci.*, 2006, 31, 487-531 e incluyen ésteres de acrilato, acrilonitrilo, acrilamidas, maleimidias, metacrilatos de alquilo, cianoacrilatos. Los tipos de compuestos que funcionan como aceptores de Michael incluyen
20 vinil cetonas, quinonas, nitroalquenos, acrilonitrilos, acrilatos, metacrilatos, cianoacrilatos, acrilamidas, maleimidias, dialquil vinilfosfonato y vinilsulfonas. Otros aceptores de Michael incluyen vinil cetonas, aldehídos α,β -insaturados, fosfonatos de vinilo, acrilonitrilo, vinilpiridinas, determinados compuestos azo, β -ceto acetilenos y ésteres de acetileno. En determinadas realizaciones, un compuesto de aceptor de Michael es divinilsulfona, y un grupo aceptor de Michael es vinilsulfonilo, es decir, $-S(O)_2-CH=CH_2$. En determinadas realizaciones, un compuesto de aceptor de Michael es un
25 bis(vinilsulfonil)alcohol y un grupo aceptor de Michael es 1-(etilenosulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcohol, es decir, $-CH_2-CH_2-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-CH=CH_2$, y en determinadas realizaciones, 1-(etilenosulfonil)-3-(vinilsulfonil)propan-2-ol ($-CH_2-CH_2-S(O)_2-CH_2-CH(-OH)-CH_2-S(O)_2-CH=CH_2$).

30 Los compuestos de aceptores de Michael que tienen más de un grupo aceptor de Michael también son bien conocidos. Los ejemplos incluyen diacrilatos tales como diacrilato de etilenglicol y diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilatos tales como metacrilato de etilenglicol y metacrilato de dietilenglicol, bismaleimidias tales como N,N'-(1,3-fenileno)dimaleimida y 1,1'(metilendi-4,1-fenileno)bismaleimida, vinilsulfonas tales como divinilsulfona y 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol, etc. En determinadas realizaciones, un grupo de aceptor de Michael tiene la estructura de Fórmula (1a) o Fórmula (1b):

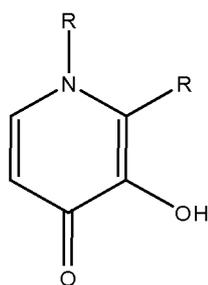


40 donde cada R^{10} se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₃.

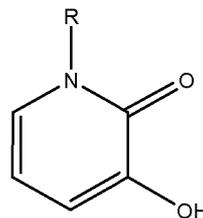
45 Un "ligando metálico" hace referencia a una molécula que se une a un átomo metálico y potencialmente a otros átomos para formar un complejo de coordinación. La unión entre el átomo y o átomos metálicos generalmente implica la donación de uno o más pares electrónicos al metal y la naturaleza de la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

50 Los ligandos metálicos se pueden incorporar a la cadena principal de un prepolímero. Dichos ligandos metálicos reactivos pueden estar disponibles comercialmente o se pueden derivatizar para que incluyan grupos sustituyentes reactivos apropiados usando métodos conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos de polímeros que contienen azufre que incorporan ligandos metálicos se divulgan en la Solicitud de Estados Unidos n.º 13/923.903, presentada el 21 de junio de 2013, y la Solicitud de Estados Unidos n.º 14/065.554 presentada el 29 de octubre de 2013.

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



(2a)

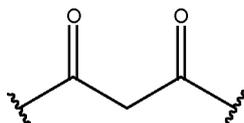


(2b)

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

5

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



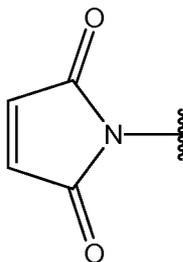
10 En determinadas realizaciones, un acetilacetato hace referencia a un agente quelante metálico que comprende un ligando de acetilacetato y uno o más grupos funcionales reactivos. En determinadas realizaciones, el uno o más grupos funcionales reactivos pueden ser reactivos con un grupo tiol tal como un grupo epoxi, un grupo alqueno, un grupo de aceptor de Michael, o un grupo que comprende un carbono saturado que porta un grupo saliente que se adaptan bien a la sustitución nucleófila tal como, por ejemplo, -Cl, -Br, -I, -OSO₂CH₃ (mesilato), -OSO₂-C₆H₄-CH₃ (tosilato), etc.

15

Las "quinonas" hacen referencia a compuestos que tienen una estructura de diona cíclica completamente conjugada procedente de compuestos aromáticos por medio de conversión de un número par de grupos -CH= en grupos -C(=O) con cualquier re-configuración necesaria de dobles enlaces. Los ejemplos de quinonas incluyen 1,2-benzoquinona, 1,4-benzoquinona, 1,4-naftaloquinona y 9,10-antraquinona. Los grupos quinona pueden ser ligandos metálicos.

20

Una "maleimida" se refiere a un compuesto que tiene un grupo maleimida:

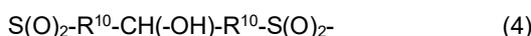


25

Una bismaleimida se refiere a un compuesto que tiene dos grupos maleimida, en la que los dos grupos maleimida están unidos por los átomos de nitrógeno a través de un enlazador. Los prepolímeros que contienen azufre con terminación de maleimida se divulgan en la Solicitud de Estados Unidos n.º 14/065.499 presentada el 29 de octubre de 2013.

30

Un "grupo bis(sulfonil)alcanol" hace referencia a un grupo que tiene la estructura de Fórmula (4):



35 donde cada R¹⁰ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₃. En determinadas realizaciones, un grupo bis(sulfonil)alcanol tiene la estructura -CH₂-CH₂-S(O)₂-R¹⁰-CH(-OH)-R¹⁰-S(O)₂-CH₂-CH₂-, y en determinadas realizaciones, -CH₂-CH₂-S(O)₂-R¹⁰-CH(-OH)-R¹⁰-S(O)₂-CH=CH₂.

40 En determinadas realizaciones, un "grupo bis(sulfonil)alcanol" puede ser un grupo bis(sulfonil)alcanol monovalente o un grupo bis(sulfonil)alcanol divalente. En determinadas realizaciones, un bis(sulfonil)alcanol monovalente puede ser un grupo bis(sulfonil)alcanol terminal tal como un "grupo 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcanol". Un grupo

bis(sulfonil)alcohol terminal puede proceder de la reacción de un bis(sulfonil)alcohol y puede tener un resto terminal con la estructura general $-R^8-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-R^8$ donde R^8 es un resto que procede de la reacción de R^8 con un resto reactivo con R^8 ; cada R^{10} se selecciona independientemente entre alcanodiiolo C_{1-3} . En determinadas realizaciones, cada R^8 comprende un grupo funcional reactivo, y en determinadas realizaciones, es $-CH=CH_2$. En determinadas realizaciones, un grupo terminal bis(sulfonil)alcohol es un grupo 1-(etilensulfonil)-n-(vinilsulfonil)alcohol tal como 1-(etilensulfonil)-3-(vinilsulfonil)propan-2-ol, es decir, $-CH_2-CH_2-S(O)_2-CH_2-CH(-OH)-CH_2-S(O)_2-CH=CH_2$. En determinadas realizaciones, un grupo terminal bis(sulfonil)alcohol tiene la estructura $-CH_2-CH_2-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-CH=CH_2$.

En determinadas realizaciones, un grupo bis(sulfonil)alcohol también puede ser divalente tal como cuando el grupo se incorpora a la cadena principal de un prepolímero tal como los prepolímeros que contienen azufre y aductos divulgados en la presente memoria. En determinadas realizaciones, el grupo divalente bis(sulfonil)alcohol puede tener la estructura general $-R^8-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-R^8$ en determinadas realizaciones, $-CH_2-CH_2-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-CH_2-CH_2-$, en determinadas realizaciones, $-R^8-S(O)_2-CH_2-CH(-OH)-CH_2-S(O)_2-R^8-$, y en determinadas realizaciones, $-CH_2-CH_2-S(O)_2-CH_2-CH(-OH)-CH_2-S(O)_2-CH_2-CH_2-$, donde R^8 y R^{10} son como se define en la presente memoria. En determinadas realizaciones de un bis(sulfonil)alcohol, cada R^8 es un grupo alquenoilo, cada R^8 es un grupo etano-diilo y/o cada R^{10} es metano-diilo.

Un "bis(sulfonil)alcohol" hace referencia a un compuesto de fórmula general $R^8-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-R^8$ donde cada R^8 es un resto que tiene un grupo funcional reactivo; y cada R^{10} se selecciona independientemente entre alcanodiiolo C_{1-3} . En determinadas realizaciones, cada R^8 comprende un grupo terminal reactivo con un grupo tiol tal como, por ejemplo, un grupo alquenoilo, un grupo epoxi, un grupo de aceptor de Michael, o un grupo que comprende un carbono saturado que porta un grupo saliente que se adaptan bien a la sustitución nucleófila tal como, por ejemplo, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-OSO_2CH_3$ (mesilato), $-OSO_2-C_6H_4-CH_3$ (tosilato), etc. En determinadas realizaciones, un bis(sulfonil)alcohol puede ser un bis(vinilsulfonil)alcohol que comprende grupos alquenoilo terminales. En determinadas realizaciones un bis(sulfonil)alcohol puede ser un bis(vinilsulfonil)alcohol en el que R^8 comprende un grupo alquenoilo terminal, tal como un compuesto que tiene la fórmula $CH_2=CH-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-CH=CH_2$. En determinadas realizaciones, un bis(vinilsulfonil)alcohol es 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol. En determinadas realizaciones, un de bis(sulfonil)alcohol que contiene un compuesto se puede preparar haciendo reaccionar un bis(vinilsulfonil)alcohol con un compuesto que tiene un grupo funcional terminal reactivo y un grupo terminal reactivo con los grupos alquenoilo terminales del bis(vinilsulfonil)alcohol tal como un grupo tiol o un grupo epoxi. En dichas realizaciones, el bis(sulfonil)alcohol puede tener la estructura $R^8-CH_2-CH_2-S(O)_2-R^{10}-CH(-OH)-R^{10}-S(O)_2-CH_2-CH_2-R^8$ donde cada R^8 es un resto procedente de la reacción del compuesto con los grupos alquenoilo terminales del bis(vinilsulfonil)alcohol.

Como se usa en la presente memoria, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros, que se pueden curar o no. A menos que se indique otra cosa, los pesos moleculares son pesos moleculares promedios expresados en número para materiales poliméricos indicados como " M_n " como se determina, por ejemplo, por cromatografía de filtración en gel usando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica. A menos que se indique otra cosa, los pesos moleculares son pesos moleculares promedios expresados en número para materiales poliméricos indicados como " M_n " como se puede determinar, por ejemplo, por cromatografía de filtración en gel usando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

"Prepolímeros" hace referencia a polímeros antes del curado. En general, los prepolímeros proporcionados por medio de la presente divulgación son líquidos a temperatura ambiente. "Aductos" hace referencia a prepolímeros que están funcionalizados con un grupo terminal reactivo; sin embargo, los prepolímeros también pueden contener un grupo funcional terminal. Por tanto, los términos prepolímero y aducto se usan de forma intercambiable. El término aducto con frecuencia se usa para hacer referencia a un prepolímero que es un intermedio en una secuencia de reacción usada para preparar un prepolímero.

"Politioéter" hace referencia a un compuesto que contiene al menos dos enlaces de tioéter, es decir, grupos " $-CR_2-S-CR_2-$ ". Además de al menos dos grupos de tioéter, los polietéres proporcionados por medio de la presente divulgación pueden comprender al menos dos grupos de formal, acetal y/o cetal, por ejemplo, al menos dos grupos $-O-CR_2-O-$, donde cada R 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. En determinadas realizaciones, dichos compuestos son prepolímeros o aductos. Se divulgan politioéteres apropiados, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos n.º 6.172.179.

"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, $-S(O)_2OH$, $-S(O)_2$, $-SH$, $-SR$ en el que R es alquilo C_{1-6} , $-COOH$, $-NO_2$, $-NR_2$ en el que cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C_{1-3} , $-CN$, $-C=O$, alquilo C_{1-6} , $-CF_3$, $-OH$, fenilo, heteroalquilo C_{2-6} , heteroarilo C_{5-6} , alcoxi C_{1-6} y $-COR$ en el que R es alquilo C_{1-6} . En determinadas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre $-OH$, $-NH_2$, y alquilo C_{1-3} .

65

Ahora se hace referencia a determinadas realizaciones de prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael tal como politioéteres que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael, composiciones de los mismos, y métodos de síntesis. 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.

Se divulgan prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael que comprenden segmentos de uretano incorporados en la cadena principal. Los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael son útiles para proporcionar sellantes curados que tienen resistencia de tracción mejorada.

Los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionados por medio de la presente divulgación representan una mejora con respecto a los prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael previamente divulgados tales como los divulgados en las Solicitudes de Estados Unidos Nos. 13/529.237 y 13/659.152. Los sellantes curados preparados a partir de los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionados por medio de la presente divulgación exhiben adhesión superficial y resistencia de tracción mejoradas en comparación con los prepolímeros que contienen azufre con terminación de aceptor de Michael divulgados en esas solicitudes. Se piensa que la resistencia de tracción mejorada se imparte por medio de la incorporación de segmentos de uretano a la cadena principal polimérica y se piensa que la adhesión superficial mejorada es el resultado de la terminación con grupos que funcionan por un lado como ligandos metálicos y por otro, como aceptores de Michael.

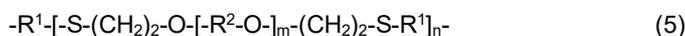
Los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael comprenden una cadena principal que contiene azufre y que contiene uretano con protección de grupos isocianato que además están protegidos con grupos de aceptor de Michael.

Los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael incluyen politioéteres, polisulfuros y combinaciones de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene azufre puede ser difuncional, y en determinadas realizaciones, puede tener una funcionalidad mayor que 2 tal como 3, 4, 5 o 6. Un prepolímero que contiene azufre puede comprender una mezcla de prepolímeros que contienen azufre que tienen funcionalidades diferentes caracterizados por una funcionalidad promedio de 2,05 a 6, de 2,1 a 4, de 2,1 a 3, de 2,2 a 2,8, y en determinadas realizaciones, de 2,4 a 2,6.

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

Se divulgan ejemplos de politioéteres adecuados, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos n.º 6.172.179.

En determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael comprende un politioéter que comprende una cadena principal que comprende la estructura de la Fórmula (5):



en la que,

cada R^1 se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , un grupo heterocíclico, un grupo $-[(CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$, en el que cada R^3 se selecciona entre hidrógeno y metilo;

cada R^2 se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , un grupo heterocíclico y un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CFI_2)_r-$;

cada X se selecciona independientemente entre -O, S y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo; m varía entre 0 y 50;

n es un número entero comprendido entre 1 y 60;

p es un número entero comprendido entre 2 y 6;

cada es un número entero comprendido de 1 a 5; y

r es un número entero comprendido entre 2 y 10.

En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (5), R^1 es $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ en la que cada X se selecciona independientemente entre -O- y -S-. En determinadas realizaciones en las que R^1 es $-[(CHR^3)_s-X]_q-$

(CHR³)_r-, cada X es -O-, y en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (5), R¹ es $[-(\text{CH}_2)_s\text{-X-}]_q(\text{CH}_2)_r$ en la que cada X se selecciona independientemente entre -O- y -S-. En determinadas realizaciones en las que R¹ es $[-(\text{CH}_2)_s\text{-X-}]_q(\text{CH}_2)_r$, cada X es -O-, y en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

En determinadas realizaciones, R¹ en la Fórmula (5) es $[-(\text{CH}_2)_s\text{-X-}]_q(\text{CH}_2)_r$, en la que p es 2, X es O, q es 2, r es 2, R² es etanodiol, m es 2 y n es 9.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (5), cada R¹ procede de dimercaptodioxaoctano (DMDO) y en determinadas realizaciones, cada R¹ procede de dimercaptodietilsulfuro (DMDS).

En determinadas realizaciones de la Fórmula (5), cada m es independientemente un número entero de 1 a 3. En determinadas realizaciones, cada m es el mismo y es 1, 2, y en determinadas realizaciones, 3.

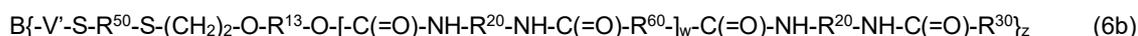
En determinadas realizaciones de la Fórmula (5), cada n es un número entero de 1 a 30, un número entero de 1 a 20, un número entero de 1 a 10, y en determinadas realizaciones, un número entero de 1 a 5. Además, en determinadas realizaciones, n puede ser un número entero de 1 a 60.

En determinadas realizaciones de la Fórmula (5), cada p se selecciona independientemente entre 2, 3, 4, 5, y 6. En determinadas realizaciones, cada p es el mismo y es 2, 3, 4, 5 o 6.

Los polisulfuros hacen referencia a prepolímeros que contienen uno o más enlaces sulfuro, es decir, enlaces -S_x-, en los que x es de 2 a 4, en la cadena principal y/o en posiciones colgantes de la cadena de prepolímero. En determinadas realizaciones, el prepolímero de polisulfuro tendrá dos o más enlaces azufre-azufre. Los polisulfuros adecuados están disponibles en el mercado, por ejemplo, en Akzo Nobel y Toray Fine Chemicals con los nombres Thiokol-LP y Thioplast®. Los productos Thioplast® están disponibles en un amplio intervalo de pesos moleculares que oscilan, por ejemplo, de menos de 1.100 a más de 8.000, siendo el peso molecular el peso molecular promedio en gramos por mol. En algunos casos, el polisulfuro tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 Dalton a 4.000 Dalton. Se divulgan ejemplos de polisulfuros adecuados, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos n.º 4.623.711.

En determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael comprende un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael que contiene un metal-ligando en el que el ligando metálico se incorpora a la cadena principal del prepolímero. Los prepolímeros que contienen azufre con terminación de metal-ligando se divulgan en la Solicitud de Estados Unidos n.º 14/065.554 presentada el 29 de octubre de 2013.

En determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael comprende un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael de Fórmula (6a), un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael de Fórmula (6b), o una combinación de los mismos:



en la que,

w es un número entero de 1 a 100;

cada R¹³ comprende independientemente alcanodiilo C₂₋₁₀;

cada R²⁰ comprende independientemente un núcleo de un diisocianato;

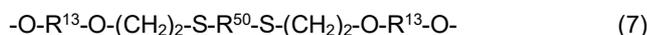
cada R³⁰ comprende independientemente la estructura de Fórmula (9):



en la que R¹⁰ es alcanodiilo C₁₋₃;

cada R⁵⁰ comprende independientemente un núcleo de un prepolímero que contiene azufre;

cada R⁶⁰ comprende independientemente un resto que tiene la estructura de Fórmula (7):

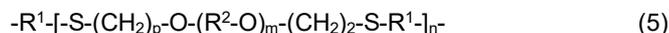


B representa un núcleo de agente B(-V)_z de polifuncionalización z-valente en el que,

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

cada -V'- se obtiene de la reacción de -V con un tiol.

5 En determinadas realizaciones, cada R⁵⁰ procede de un polioéter y tiene la estructura de Fórmula (5):



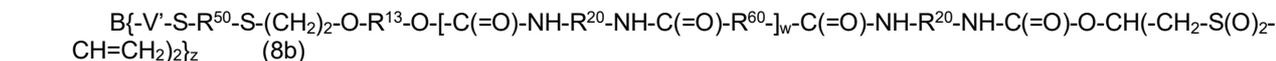
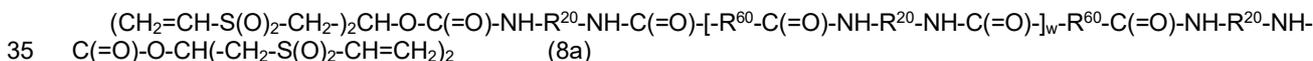
10 en la que,

cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y $\text{-[(-CHR}^3\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-[(-CHR}^3\text{)}_r\text{-]}$, en la que,

15 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5;
 r es un número entero de 2 a 10;
 cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, S y -NR-, en donde

20 R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 cada R² se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄ y $\text{-[(-CHR}^3\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-[(-CHR}^3\text{)}_r\text{-]}$, en la que s, c, r, R³, y X son como se definen para R¹;
 m es un número entero de 0 a 50;
 25 n es un número entero de 1 a 60; y
 p es un número entero de 2 a 6.

En determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael procede de la reacción de un aducto que contiene azufre con terminación de tiol, éter hidroxí vinílico, un diisocianato, y 1,3-bis(vinilsulfonyl)-2-propanol (HO-CH(-CH₂-S(O)₂-CH=CH₂)₂), y opcionalmente un agente de polifuncionalización. Por tanto, en determinadas realizaciones, un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael comprende la estructura de Fórmula (8a), de Fórmula (8b) o una combinación de las mismas.



40 donde cada R¹³, cada R²⁰, cada R⁵⁰, cada R⁶⁰, w, z, B y cada -V'- es como se define en el presente documento. En determinadas realizaciones de Fórmula (8a) y Fórmula (8b) cada R⁵⁰ tiene la estructura de la Fórmula (5).

De acuerdo con la presente invención, los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionados por medio de la presente divulgación comprenden el producto de reacción de reactivos que comprenden un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato, y un compuesto que comprende un grupo reactivo con un isocianato y al menos un grupos de aceptor de Michael, en el que el compuesto comprende un bis(vinilsulfonyl)alcohol. En determinadas realizaciones, los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionados por medio de la presente divulgación comprenden el producto de reacción de reactivos que comprenden un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato, y un compuesto que comprende un grupo reactivo con un isocianato; y al menos un grupo de aceptor de Michael; en el que el compuesto comprende un bis(vinilsulfonyl)alcohol y al menos un ligando metálico.

En determinadas realizaciones, el prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael tiene terminación de dos o más grupos de aceptor de Michael. Por ejemplo, cada extremo de un prepolímero lineal de Fórmula (6a) puede tener terminación de uno o más grupos de aceptor de Michael, y cada brazo de un prepolímero multi-dentado de Fórmula (6b) puede tener terminación de uno o más grupos de aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, cada extremo o brazo del prepolímero puede tener terminación de 2, 3 o 4 grupos de aceptor de Michael. Por ejemplo, un brazo de un prepolímero tri-dentado de Fórmula (6b) puede presentar terminación de un grupo de aceptor de Michael, dos grupos de aceptor de Michael o tres grupos de aceptor de Michael. Los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael pueden comprender una mezcla de prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael que tienen diferentes números de grupos de aceptor de Michael y por tanto se pueden caracterizar por una funcionalidad no entera de aceptor de Michael. Los prepolímeros lineales y multi-dentados de uretano con terminación de aceptor de Michael que tienen diferentes números de grupos de aceptor de Michael pueden combinarse en diferentes proporciones para proporcionar prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael caracterizados por una amplia gama de funcionalidad de aceptor de Michael. Adicionalmente, en determinadas realizaciones, al menos algunos de los extremos o brazos del prepolímero

que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael puede presentar terminación de un grupo aceptor de Michael individual.

5 En determinadas realizaciones, el contenido de isocianato del prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael es de un 1 % a un 10 %, de un 2 % a un 6 %, y en determinadas realizaciones, de un 3 % a un 5 %.

10 El prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael se prepara haciendo reaccionar un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato con un compuesto que tiene al menos un grupo de aceptor de Michael, en el que el compuesto comprende un bis(vinilsulfonil)alcohol y opcionalmente un grupo de ligando metálico. La reacción puede tener lugar a una temperatura apropiada tal como de 50 °C a 100 °C, durante un tiempo apropiado tal como de 0,5 horas a 5 horas, en presencia de un catalizador apropiado tal como dilaurato de dibutil-estaño.

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

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

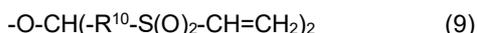
Los grupos reactivos con grupos isocianato incluyen grupos hidroxilo, grupos amina y grupos tiol.

25 Se conocen bien en la técnica los grupos de aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, un grupo de aceptor de Michael comprende un alqueno activado, tal como un grupo alqueno próximo a un grupo de extracción de electrones tal como un grupo enona, nitro, halo, nitrilo, carbonilo o nitro. En determinadas realizaciones, el grupo de aceptor de Michael está seleccionado entre una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldmina y una oxazolidina. En determinadas realizaciones, cada uno de los grupos de aceptor de Michael puede ser igual y en determinadas realizaciones, al menos algunos de los grupos de aceptor de Michael son diferentes.

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

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

40 De acuerdo con la Fórmula (6a) y la Fórmula (6b), cada R³⁰ procede de un bis(vinilsulfonil)alcohol y tiene la estructura de la Fórmula (9):



45 en la que cada R¹⁰ es alcanodiilo C₁₋₃.

El compuesto que comprende un grupo reactivo con un isocianato y al menos un grupo de aceptor de Michael comprende un bis(vinilsulfonil)alcohol.

50 En determinadas realizaciones, un compuesto comprende un grupo hidroxilo y al menos un grupo de aceptor de Michael.

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

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

60 Los compuestos de acuerdo con la presente invención que incluyen dos grupos de aceptor de Michael, un ligando metálico y un grupo hidroxilo son bis(vinilsulfonil)alcoholes. Los grupos terminales de vinilsulfonilo son aceptores de Michael, los grupos bis(sulfonilo) sirven como ligando metálico, y el grupo hidroxilo se puede hacer reaccionar con los grupos isocianato del aducto que contiene uretano con terminación de isocianato.

65 El compuesto que comprende un grupo reactor con un isocianato, al menos un grupo de aceptor de Michael y al menos un ligando metálico, comprende un bis(vinilsulfonil)alcohol, y en determinadas realizaciones, 1,3-bis(vinilsulfonil) -2-propanol.

Los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionados por medio de la presente divulgación tienen terminación de un resto que comprende al menos un grupo de aceptor de Michael y al menos un ligando metálico y están unidos a grupos isocianato del prepolímero por medio de un enlace de uretano.

- 5 Por tanto, el compuesto que contiene el ligando metálico/aceptor de Michael comprende un grupo hidroxilo reactivo capaz de reaccionar con grupos terminales de isocianato del precursor de aducto que contiene uretano con terminación de isocianato.

- 10 El trabajo previo de los inventores demostró que la incorporación de ligandos metálicos a la cadena principal de un prepolímero que contiene azufre y/o terminación de un prepolímero que contiene azufre con un ligando metálico puede mejorar la adhesión de revestimientos y sellantes a superficies metálicas formadas usando prepolímeros que contienen ligando metálico.

- 15 Los bis(sulfonil)alcoholes representan un tipo de ligando metálico que puede incorporarse a la cadena principal de un polímero o formar un grupo terminal tal como un prepolímero que contiene azufre para mejorar la adhesión superficial. También se pueden incorporar otros ligandos metálicos en la cadena principal de un polímero para mejorar la adhesión superficial. En determinadas realizaciones, tal como aplicaciones de sellantes aeroespaciales, los ligandos metálicos pueden estar seleccionados entre un ligando capaz de coordinarse a aluminio, óxido de aluminio, Al(III), aluminio anodizado, titanio, óxido de titanio y/o superficies de Alodine®. El ligando metálico puede formar un complejo de
20 coordinación bidentado, tridentado o de orden superior con los átomos superficiales.

- Los ligandos metálicos y en particular los ligandos metálicos de aluminio (III) incluyen bases de Lewis duras tales como grupos -OH, -PO₄, -SO₄, -COOH, -C=O y -NH₂, que son capaces de donar electrones a orbitales vacíos del metal. Los grupos donantes básicos eficaces en la formación de complejos de coordinación multidentados con aluminio (III) incluyen aniones de ácido monohidroxilo alifáticos, catecolatos, aniones de ácidos hidroxilo aromáticos, 3-hidroxi-4-
25 piridinonas, hidroxamatos y 3-hidroxi-2-piridinonas. Los complejos estables de aluminio (III) son ligandos multidentados que tienen donantes de electrones de oxígeno negativo. Un ligando metálico puede formar un complejo multidentado tal como un complejo bidentado o un complejo tridentado con el metal.

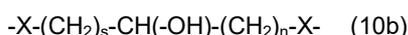
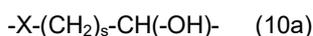
- 30 En determinadas realizaciones, un grupo funcional de ligando metálico procede de un agente quelante metálico seleccionado entre un bis(sulfonil)alcohol, una hidroxipiridinona y un acetilacetato.

- Los ejemplos de aluminio, óxido de aluminio y agentes quelantes de Al(III) incluyen ácido 2,3-dihidroxibenzoico, 5-nitrosalicilato, 3-hidroxi-4-piridinona, 3-hidroxi-2-piridinona, 2-2'-dihidroxi-azaobenceno, 8-hidroxi-quinolina, oxilato, malonato, citrato, ácido iminodiacético, ácido picolínico, maltol, ácido kójico, ácido N,N'-diacético (EDTA), ácido N-(2-hidroxi)etilendiaminotriacético (HEDTA), ácido etilendiamino-N,N'-bis(2-hidroxifenilacético (EDDHA), y ácido N,N'-bis(hidroxibencil)etilendiamino-N,N'-diacético (HBED), acetoacetato, acetilacetato, un catecolato, un hidroxamato y quinona. Otros quelantes de aluminio y óxido de aluminio se divulgan, por ejemplo, en Yokel, Coordination Chemistry Reviews 2002, 228, 97-113; y en Martell et al., Coordination Chemistry Reviews 1996, 149, 311-328.
35

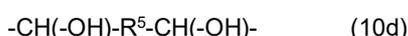
- 40 Los ejemplos de ligandos metálicos de titanio u óxido de titanio incluyen H₂O₂, acetoacetato (CH₂(COCH₃)₂), EDTA, ácido trans-1,2-ciclohexanodiamino tetracético, ácido glicoleterdiamino tetracético (GEDTA, (CH₂OCH₂CH₂N(CH₂COOH)₂)₂), ácido dietilentriamino pentaacético (DTPA, HOOCH₂N(CH₂CH₂N(CH₂COOH)₂)₂), ácido nitrilo triacético (NTA, N(CH₂COOH)₃), ácido salicílico, ácido láctico, acetoacetato, trietanolamina y
45 combinaciones de cualquiera de los anteriores.

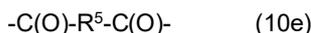
- En determinadas realizaciones, el ligando metálico comprende al menos dos grupos heteroatómicos capaces de coordinarse con las superficies metálicas (III). En determinadas realizaciones, el ligando metálico comprende al menos dos grupos heteroatómicos seleccionados entre -OH, -PO₄, -P(O)₂-, -SO₄, -S(O)₂-, -COOH, -C=O, -NH₂, -NH- y una combinación de cualquiera de los anteriores.
50

- En determinadas realizaciones, un grupo funcional de ligando metálico comprende un resto seleccionado entre la Fórmula (10a), Fórmula (10b), Fórmula (10c), Fórmula (10d), Fórmula (10e), y una combinación de cualquiera de los anteriores:
55



- 60 $-CH(-OH)-(CH_2)_s-X-(CH_2)_s-CH(-OH)- \quad (10c)$



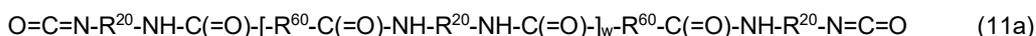


5 en las que X se selecciona independientemente entre -C(O)- o -S(O)₂-; cada s se selecciona independientemente entre 1, 2 y 3; en la que R⁵ es alcanodiilo C₁₋₃. En determinadas realizaciones, cada X es -C(O)- y cada s es 1; y en determinadas realizaciones, cada X es -S(O)₂- y cada s es 1.

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

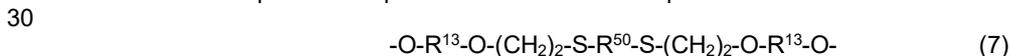
10 En determinadas realizaciones, un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende un aducto de polioéter que contiene uretano con terminación de isocianato, un aducto de polisulfuro que contiene uretano con terminación de isocianato o una combinación de cualquiera de los mismos.

15 En determinadas realizaciones, un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato de Fórmula (11a), un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato de Fórmula (11b) o una combinación de los mismos:



en la que,

25 w es un número entero de 1 a 100;
 cada R¹³ comprende independientemente alcanodiilo C₂₋₁₀;
 cada R²⁰ comprende independientemente un núcleo de un diisocianato;
 cada R³⁰ comprende independientemente al menos un grupo de aceptor de Michael terminal;
 cada R⁵⁰ comprende independientemente un núcleo de un prepolímero que contiene azufre;
 cada R⁶⁰ comprende independientemente un resto que tiene la estructura de Fórmula (7):

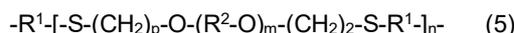


B representa un núcleo de agente B(-V)_z de polifuncionalización z-valente en el que,

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

cada -V'- se obtiene de la reacción de -V con un tiol.

40 En determinadas realizaciones de Fórmula (11a) y Fórmula (11b), cada R⁵⁰ se obtiene a partir de un polioéter. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, cada R⁵⁰ tiene la estructura de la Fórmula (5):



45 en la que,

cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y -[(-CHR³)_s-X]_q-(-CHR³)_r-, en la que,

50 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5;
 r es un número entero de 2 a 10;
 cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, S y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

55 cada R² se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄ y -[(-CHR³)_s-X]_q-(-CHR³)_r-, en la que s, c, r, R³, y X son como se definen para R¹;
 m es un número entero de 0 a 50;
 60 n es un número entero de 1 a 60; y
 p es un número entero de 2 a 6.

En determinadas realizaciones de Fórmula (11a) y (11b), w es un número entero de 2-50 y en determinadas realizaciones de 2-20.

65 En determinadas realizaciones, un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende el producto

de reacción de reactivos que comprenden un aducto que contiene azufre con terminación de hidroxilo y un diisocianato.

En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre con terminación de hidroxilo y un diisocianato se hacen reaccionar en una relación molar tal que el aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende unidades alternantes de un resto que contiene azufre y un diisocianato. En determinadas realizaciones, un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden Permapol® 3.1E con terminación hidroxilo y un diisocianato tal como un diisocianato cicloalifático.

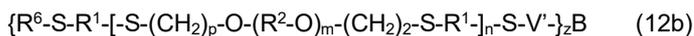
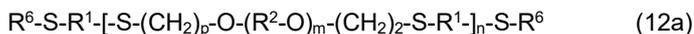
En determinadas realizaciones, el contenido de isocianato del prepolímero que contiene uretano con terminación de isocianato es de un 1 % a un 10 %, de un 2 % a un 6 %, y en determinadas realizaciones, de un 3 % a un 5 %.

Los aductos que contienen uretano con terminación de isocianato se pueden sintetizar por medio de reacción, por ejemplo, de un diisocianato con un aducto que contiene azufre con terminación apropiada tal como, por ejemplo, un aducto que contiene azufre con terminación de hidroxilo, a una temperatura apropiada tal como de 50 °C a 100 °C durante un tiempo apropiado tal como de 1 hora a 4 horas, en presencia de un catalizador de estaño, tal como dilaurato de dibutylestaño. Los expertos en la materia pueden determinar las condiciones de reacción apropiadas.

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

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

En determinadas realizaciones, el aducto que contiene azufre con terminación hidroxilo comprende un aducto de polioéter con terminación de hidroxilo, tal como un aducto de polioéter con terminación hidroxilo de Fórmula (12a), un aducto de polioéter con terminación de hidroxilo de Fórmula (12b) o una combinación de los mismos.



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

En determinadas realizaciones, cada R⁶ procede de un éter hidroxilo vinílico y tiene la estructura de la Fórmula (13):



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

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

Los ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados incluyen, isocianato de 1,6-hexametileno, 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, diisocianato de octahidro-4,7-metano-1H-indenodimetilo y 1,1'-metilendibis(4-isocianatociclohexano) y diisocianato de 4,4'-metilendibis(diciclohexilo) (H12MDI). Los ejemplos de diisocianatos aromáticos incluyen diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, 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, 4,4'-diisocianato de óxido de difenilo, diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (4,4-MDI), diisocianato de 2,4'-metilendifenil (2,4'-MDI), 2,2'-diisocianatodifenilmetano (2,2-MDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, isocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, 1-[(2,4-diisocianatofenil)metil]metil]-3-isocianato-2-metilbenceno y diisocianato de 2,4,6-triisopropil-m-

fenileno.

Los ejemplos de diisocianatos alicíclicos apropiados entre los cuales se pueden seleccionar los diisocianatos incluyen diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, 5 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.

Los ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados en los que los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático incluyen, aunque no de forma limitativa, bis(isocianatoetil)benceno, diisocianato de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, 15 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 20 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.

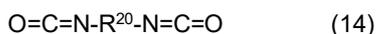
Otros ejemplos de diisocianatos incluyen diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, 2,6-diisocianato de tolueno (2,6-TDI), 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI), una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI, 1,5-diisocianato de naftaleno, 4,4'-diisocianato de óxido de difenilo, diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (4,4-MDI), diisocianato de 2,4'-metilendifenil (2,4-MDI), 2,2'-diisocianatodifenilmetano (2,2-MDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, isocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, 1-[(2,4-diisocianatofenil)metil]-3-isocianato-2- 30 metil benceno, diisocianato de 2,4,6-triisopropil-m-fenileno, diisocianato de 4,4-metilen dicitclohexilo (H12MDI) y una combinación de cualquiera de los anteriores.

Los ejemplos adicionales de diisocianatos aromáticos apropiados incluyen diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, 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 de naftaleno, 4,4'-diisocianato de óxido de difenilo, diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (4,4-MDI), diisocianato de 2,4'-metilendifenil (2,4-MDI), 2,2'-diisocianatodifenilmetano (2,2-MDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, isocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, 1-[(2,4-diisocianatofenil)metil]metil]-3-isocianato-2-metilbenceno y diisocianato de 2,4,6-triisopropil-m-fenileno.

Se pueden preparar aductos que contienen uretano con terminación de isocianato, por ejemplo, haciendo reaccionar un aducto que contiene azufre con terminación de hidroxil, tal como politioéteres con terminación de hidroxil de Fórmula (12a) y Fórmula (12b) con un compuesto que tenga un grupo isocianato terminal y un grupo que sea reactivo con grupo hidroxil terminales de politioéteres de Fórmula (12a) y Fórmula (12b), tales como un diisocianato.

En determinadas realizaciones, se pueden preparar aductos de politioéter que contienen uretano con terminación de isocianato, por ejemplo, haciendo reaccionar un aducto de politioéter con terminación hidroxil de Fórmula (12a) o Fórmula (12b) 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)-), IDPI (diisocianato de isoforona) o Desmodur® W (H12MDI) opcionalmente en presencia de un catalizador tal como dilaurato de dibutilestaño en un disolvente orgánico tal como cloruro de benzoilo a una temperatura de 70 °C a 80 °C para proporcionar el correspondiente aducto de politioéter que contiene uretano con terminación de isocianato de Fórmula (6a), (6b), (8a) y (8b).

En determinadas realizaciones, el resto $-C(=O)-NH-R^{20}-NH-C(=O)-$ puede proceder de un diisocianato de Fórmula (14):

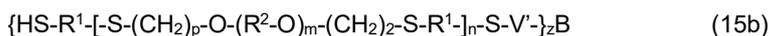
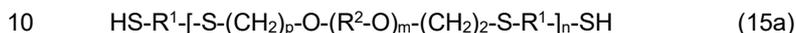


En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre con terminación de hidroxil comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden un aducto que contiene azufre con terminación de tiol y un éter hidroxil vinílico.

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

En determinadas realizaciones, el aducto que contiene azufre con terminación de tiol comprende un aducto de politioéter con terminación de tiol. Se divulgan ejemplos de aductos de politioéter con funcionalidad tiol, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos n.º 6.172.179. En determinadas realizaciones, un aducto de politioéter con terminación de tiol comprende Permapol® P3.1E, disponible en PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

5 En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre con terminación de tiol comprende un politioéter con terminación de tiol seleccionado entre un politioéter con terminación de tiol de Fórmula (15a), un politioéter con terminación de tiol de Fórmula (15b) o una combinación de los mismos:



en la que,

15 cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y $\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, en la que,

20 s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;
r es un número entero de 2 a 10;
cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y
cada X se selecciona independientemente entre -O-, S y -NR-, en el que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

25 cada R² se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄ y $\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, en la que s, c, r, R³, y X son como se definen para R¹;

30 m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;
B representa un núcleo de agente B(-V)_z de polifuncionalización z-valente en el que,

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

cada -V' se obtiene de la reacción de -V con un tiol.

40 En determinadas realizaciones, de Fórmula (15a) y de Fórmula (15b), R¹ es $\text{[-(CH}_2\text{)}_p\text{X]}_q\text{(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que p es 2, X es -O-, q es 2, r es 2, R² es etanodiol, m es 2 y n es 9.

En determinadas realizaciones de Fórmula (15a) y Fórmula (15b), R¹ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆ y $\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$.

45 En determinadas realizaciones de Fórmula (15a) y Fórmula (15b), R¹ es $\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, y en determinadas realizaciones, X es -O-, y en determinadas realizaciones, X es -S-.

50 En determinadas realizaciones de Fórmula (15a) y Fórmula (15b) en las que R¹ es $\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; en determinadas realizaciones, en la que p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-; y en determinadas realizaciones, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-.

En determinadas realizaciones de Fórmula (15a) y Fórmula (15b) en las que R¹ es $\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, cada R³ es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, al menos un R³ es metilo.

55 En determinadas realizaciones de Fórmula (15a) y Fórmula (15b), cada R¹ es el mismo, y en determinadas realizaciones, al menos un R¹ es diferente.

60 Se pueden usar diversos métodos para preparar politioéteres con terminación de tiol de Fórmula (15a) y Fórmula (15b). Los ejemplos de politioéteres con funcionalidad de tiol adecuados y los métodos para su producción, se describen en la Patente de EE.UU. n.º 6.172.179 en la col. 2, línea 29 a la col. 4, línea 22; col. 6, línea 39 a la col. 10, línea 50; y col. 11, líneas 65 a col. 12, línea 22, cuyas partes citadas se incorporan por referencia. Dichos politioéteres con terminación de tiol pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos terminales tiol, o polifuncionales, es decir, polímeros ramificados que tienen tres o más grupos terminales tiol. Los politioéteres con terminación de tiol adecuados se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, como Permapol® P3.1E, en PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

65 En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre con terminación de tiol comprende un politioéter. Un

polímero que contiene azufre puede comprender una mezcla de diferentes politioéteres y los politioéteres pueden tener la misma o diferente funcionalidad. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre tiene una funcionalidad media de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3, y en determinadas realizaciones, entre 2,05 a 2,5. Por ejemplo, un polímero que contiene azufre puede seleccionarse entre un polímero difuncional que contiene azufre, un polímero trifuncional que contiene azufre y una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, se puede preparar un politioéter con terminación de tior haciendo reaccionar un politiol y un dieno tal como éter divinílico, y las cantidades respectivas de los reactivos usadas para preparar los politioéteres se escogen para dar lugar a los grupos tior terminales. Por tanto, en algunos casos, se pueden hacer reaccionar (n o $>n$, tal como $n+1$) moles de un politiol, tal como un ditiol o una mezcla de al menos dos ditiolos diferentes y 0,05 moles a 1 moles, tal como de 0,1 moles a 0,8 moles, de un agente de polifuncionalización con terminación de tior con (n) moles de un dieno, tal como éter divinílico o una mezcla de al menos dos dienos diferentes, tal como un éter divinílico. En determinadas realizaciones, un agente de polifuncionalización con terminación de tior está presente en la mezcla de reacción en una cantidad suficiente para proporcionar un politioéter con terminación de tior que tiene una funcionalidad promedio de 2,05 a 3, tal como de 2,1 a 2,8.

La reacción usada para preparar el politioéter con terminación de tior puede estar catalizada por medio de un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen compuesto azo, por ejemplo compuestos de azobisnitrilo tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos, tales como agua oxigenada. La reacción también se puede llevar a cabo por irradiación con luz ultravioleta con o sin un iniciador de radicales/fotosensibilizador. También se pueden usar métodos de catálisis iónica, usando bases bien orgánicas o bien inorgánicas, por ejemplo, trietilamina.

Los politioéteres con terminación de tior adecuados se pueden producir haciendo reaccionar un éter divinílico o mezclas de éteres divinílicos con un exceso de ditiol o una mezcla de ditiolos.

Por tanto, en determinadas realizaciones, un politioéter con terminación de tior comprende el producto de reacción de los reactivos que comprenden:

(a) un ditiol de Fórmula (16):



en la que,

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

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

cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, -NH- y

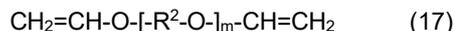
-NR- en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10; y

(b) un éter divinílico de Fórmula (17):



en la que,

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

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6.

Y, en determinadas realizaciones, los reactivos pueden comprender (c) un compuesto polifuncional tal como un compuesto $B(-V)_z$ polifuncional, donde B, -V y z son como se definen en la presente memoria.

En determinadas realizaciones, los ditiolos adecuados para su uso en la preparación de politioéteres con terminación de tior incluyen los que tienen la Fórmula (16), otros ditiolos divulgados en el presente documento o combinaciones de cualquiera de los ditiolos divulgados en el presente documento. En determinadas realizaciones, un ditiol tiene la estructura de Fórmula (16):



en la que,

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

cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, S y -NR-, en las que

10

R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

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

En determinadas realizaciones de un ditiol de Fórmula (16), R^1 es $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$.

20 En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (16), X se selecciona entre -O- y -S-, y por tanto $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ en la Fórmula (16) es $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-O]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ o $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-S]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$. En determinadas realizaciones, p y r son iguales, tales como cuando p y r son ambos dos.

25 En determinadas realizaciones de un ditiol de Fórmula (16), R^1 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} y $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$.

25

En determinadas realizaciones de un ditiol de Fórmula (16), R^1 es $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, y en determinadas realizaciones X es -O-, y en determinadas realizaciones, X es -S-.

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

30

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

35

En determinadas realizaciones de la Fórmula (16), cada R^1 procede de dimercaptodioxaoctano (DMDO) y en determinadas realizaciones, cada R^1 procede de dimercaptodietilsulfuro (DMDS).

40 En determinadas realizaciones de la Fórmula (16), cada m es independientemente un número entero de 1 a 3. En determinadas realizaciones, cada m es el mismo y es 1, 2, y en determinadas realizaciones, 3.

40

En determinadas realizaciones de la Fórmula (16), cada n es un número entero de 1 a 30, un número entero de 1 a 20, un número entero de 1 a 10, y en determinadas realizaciones, un número entero de 1 a 5. Además, en determinadas realizaciones, n puede ser un número entero de 1 a 60.

45

En determinadas realizaciones de la Fórmula (16), cada p se selecciona independientemente entre 2, 3, 4, 5, y 6. En determinadas realizaciones, cada p es el mismo y es 2, 3, 4, 5 o 6.

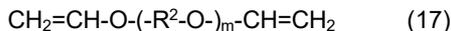
50 Los ejemplos de ditiolos adecuados incluyen, por ejemplo, 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentendimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodietilsulfuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxapentano y una combinación de cualquiera de los anteriores. Un politiol puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre un grupo alquilo inferior (p. ej., C_{1-6}), un grupo alcoxi inferior y un grupo hidroxilo. Los grupos colgantes alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, alquilo lineal C_{1-6} , alquilo ramificado C_{3-6} , ciclopentilo y ciclohexilo.

55

Otros ejemplos de ditiolos adecuados incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (en la Fórmula (16), R^1 es $-\text{[(CH}_2\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que s es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la Fórmula (16), R^1 es $-\text{[(CH}_2\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que s es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la Fórmula (16), R^1 es $-\text{[(CH}_2\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que s es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-). También es posible usar ditiolos que incluyen tanto heteroátomos en la cadena principal de carbono como grupos alquilo colgantes, tales como grupos metilo. Dichos compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS sustituido con metilo, tal como $\text{HS-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$, $\text{HS-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$ y DMDS sustituido con dimetilo, tal como $\text{HS-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-S-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-SH}$ y $\text{HS-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-SH}$.

65

Los éteres divinílicos adecuados para preparar politioéteres incluyen, por ejemplo, éteres divinílicos de Fórmula (17):



5 en la que R^2 en la Fórmula (17) se selecciona entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-6} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} y $-\text{[}(-\text{CH}_2-\text{)}_s-\text{O-]}_q-\text{[}(-\text{CH}_2-\text{)}_r-\text{]}$, en la que s es un número entero comprendido entre 2 y 6, q es un número entero de 1 a 5, y r es un número entero de 2 a 10. En determinadas realizaciones de un éter divinílico de Fórmula (17), R^2 es un grupo n-alcanodiilo C_{2-6} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , y en determinadas realizaciones, $-\text{[}(-\text{CH}_2-\text{)}_s-\text{O-]}_q-\text{[}(-\text{CH}_2-\text{)}_r-\text{]}$.

15 Los éteres divinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, tal como de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, es decir, compuestos en los que m en la Fórmula (17) es un número entero comprendido entre 1 y 4. En determinadas realizaciones, m en la Fórmula (17) es un número entero comprendido entre 2 y 4. También es posible emplear mezclas de éter divinílico disponibles en el mercado que se caracterizan por un valor medio no integral para el número de unidades de oxialcanodiilo por molécula. Por tanto, m en la Fórmula (17) también puede adoptar valores numéricos racionales comprendidos entre 0 y 10,0, tal como de 1,0 a 10,0, de 1,0 a 4,0 o de 2,0 a 4,0.

20 Los ejemplos de éteres vinílicos adecuados incluyen, éter divinílico, éter etilenglicol divinílico (EG-DVE) (R^2 en la Fórmula (17) es etanodiilo y m es 1), éter butanodivinílico (BD-DVE) (R^2 en la Fórmula (17) es butanodiilo y m es 1), éter hexanodiol divinílico (HD-DVE) (R^2 en la Fórmula (17) es hexanodiilo y m es 1), éter dietilenglicol divinílico (DEG-DVE) (R^2 en la Fórmula (17) es etanodiilo y m es 2), éter trietilenglicol divinílico (R^2 en la Fórmula (17) es etanodiilo y m es 3), éter tetraetilenglicol divinílico (R^2 en la Fórmula (17) es etanodiilo y m es 4), éter ciclohexanodimetanol divinílico, éter politetrahidrofuril divinílico; monómeros de éter trivinílico, tales como éter trimetilolpropan trivinílico; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como éter de pentaeritritol tetravinílico; y combinaciones de dos o más de dichos monómeros de éter polivinílicos. Un éter polivinílico puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

30 En determinadas realizaciones, los éteres divinílicos en los que R^2 en la Fórmula (17) es alcanodiilo ramificado C_{3-6} se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de polihidroxi con acetileno. Los ejemplos de éteres divinílicos de este tipo incluyen compuestos en los que R^2 en la Fórmula (17) es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo tal como $-\text{CH}(-\text{CH}_3)-$, para la cual R^2 de la Fórmula (17) es etanodiilo y m es 3 o un etanodiilo con sustitución de alquilo.

35 Otros éteres divinílicos útiles incluyen compuestos en los que R^2 en la Fórmula (17) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, tales como los que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

40 Se pueden usar dos o más tipos de monómeros de éter polivinílico de Fórmula (17). Por tanto, en determinadas realizaciones, se pueden usar dos ditioles de Fórmula (16) y un monómero de éter polivinílico de Fórmula (17), un ditiole de Fórmula (16) y dos monómeros de éter polivinílico de Fórmula (17), dos ditioles de Fórmula (16) y dos monómeros de éter divinílico de Fórmula (17), y más de dos compuestos de una o ambas Fórmulas (16) y Fórmula (17), para producir diversos politioéteres con terminación de tiol.

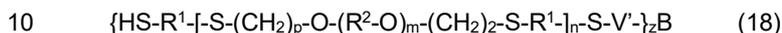
45 En determinadas realizaciones, un monómero de éter polivinílico comprende de 20 a menos de 50 por ciento en moles de los reactivos usados para preparar un politioéter con terminación de tiol, y en determinadas realizaciones, de 30 a menos de 50 por ciento en moles.

50 En determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, las cantidades relativas de ditioles y éteres divinílicos se seleccionan para producir politioéteres que tienen grupos tiol terminales. Por tanto, un ditiole de Fórmula (16) o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes de Fórmula (16), se hacen reaccionar con un éter divinílico de Fórmula (17) o una mezcla de al menos dos éteres divinílicos diferentes de Fórmula (17) en cantidades relativas tales que la relación molar de grupos tiol con respecto a grupos vinilo sea mayor que 1:1, tal como de 1,1 a 2,0:1,0.

55 La reacción entre ditioles y éteres divinílicos y/o politioles y éteres polivinílicos pueden estar catalizada por un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, azocompuestos, por ejemplo azobisisnitrilos tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno. El catalizador puede ser un catalizador de radicales libres, un catalizador iónico o radiación ultravioleta. En determinadas realizaciones, el catalizador no comprende compuestos ácidos o básicos, y no produce compuestos ácidos o básicos tras la descomposición. Los ejemplos de catalizadores de radicales libres incluyen catalizadores de tipo azo, tales como Vazo®-57 (Du Pont), Vazo®-64 (Du Pont), Vazo®-67 (Du Pont), V-70® (Wako Specialty Chemicals) y V-65B® (Wako Specialty Chemicals). Los ejemplos de otros catalizadores de radicales libres son los peróxidos de alquilo, tales como el peróxido de t-butilo. La reacción también puede efectuarse por irradiación con luz ultravioleta con o sin un resto de fotoiniciación catiónica.

Los politioéteres con funcionalidad de tiol proporcionados por la presente divulgación se pueden preparar combinando al menos un ditiol de Fórmula (16) y al menos un éter divinílico de Fórmula (17) seguido de adición de un catalizador adecuado, y llevando a cabo la reacción a una temperatura de 30 °C a 120 °C, tal como 70 °C a 90 °C, durante un tiempo de 2 a 24 horas, tal como de 2 a 6 horas.

5 Tal como se divulga en la presente memoria, los politioéteres con terminación de tiol pueden comprender un politioéter polifuncional, es decir, pueden tener una funcionalidad media de más de 2,0. Los politioéteres con terminación de tiol polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos que tienen la estructura de Fórmula (18):

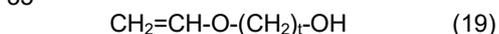


donde z tiene un valor promedio de más de 2,0 y, en determinadas realizaciones, un valor entre 2 y 3, un valor entre 2 y 4, un valor entre 3 y 6, y en determinadas realizaciones, es un número entero de 3 a 6.

15 Los agentes polifuncionalizantes adecuados para su uso en la preparación de dichos polímeros polifuncionales con funcionalidad de tiol incluyen agentes trifuncionalizantes, es decir, compuestos en los que z es 3. Los agentes trifuncionalizantes adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanotritiol, tritioles que contienen isocianurato y combinaciones de los mismos, como se divulga en la publicación de EE.UU. n.º 2010/0010133 en los párrafos [0102]-[0105] e isocianuratos tal como se divulga, por ejemplo, en la Publicación de Patente de Estados Unidos N.º 2011/0319559. Otros agentes polifuncionalizantes útiles incluyen éter trimetilolpropano trivinílico y los politioles descritos en la Patente de EE.UU. 4.366.307; 4.609.762; y 5.225.472. También se pueden usar mezclas de agentes polifuncionalizantes. Como resultado, los politioéteres proporcionados por medio de la presente divulgación pueden tener una amplia gama de funcionalidad promedio. Por ejemplo, los agentes trifuncionalizantes pueden proporcionar funcionalidades medias de 2,05 a 3,0, tal como de 2,1 a 2,6. Se pueden conseguir intervalos más amplios de funcionalidad media usando agentes polifuncionalizantes tetrafuncionales o de funcionalidad más alta. La funcionalidad también puede venir determinada por factores tales como la estequiometría, como entenderán los expertos en la técnica.

20 En determinadas realizaciones, se puede formar un aducto que contiene azufre con terminación de hidroxil haciendo reaccionar un aducto que contiene azufre con terminación de tiol con un éter hidroxil vinílico.

25 En determinadas realizaciones, se pueden usar éteres hidroxil vinílicos para funcionalizar un aducto que contiene azufre con terminación de tiol con un grupo reactivo con un grupo isocianato. En determinadas realizaciones, un éter vinílico con funcionalidad hidroxil tiene la estructura de la Fórmula (19):



donde t es un número entero de 2 a 10.

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

45 En determinadas realizaciones, se pueden preparar prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael en una reacción de tres etapas. La secuencia de reacción implica proporcionar un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato seguido de protección de los grupos de isocianato terminal con un aceptor de Michael polifuncional. El experto en la técnica apreciará que se pueden emplear otras químicas para sintetizar los prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael. Por ejemplo, en lugar de usar un prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol, se puede usar un prepolímero que contiene azufre con terminación de alqueno y se puede unir a un poliisocianato por medio de una diamina. Por tanto, los métodos sintéticos, los precursores y los intermedios apropiados proporcionaron el prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael que comprende una cadena principal que contiene azufre y uretano que tienen grupos con protección de un aceptor de Michael polifuncional.

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

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

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

promedio de 2 a 3, de 2,2 a 2,8, y en determinadas realizaciones, de 2,4 a 2,6. En determinadas realizaciones, un aducto de que contiene azufre con terminación de tiol tiene una funcionalidad promedio de 2.

5 En determinadas realizaciones, el agente de curado comprende un aducto que contiene azufre con terminación de tiol, que incluye cualquiera de los aductos con terminación de tiol divulgados en la presente memoria. En determinadas realizaciones, el prepolímero que contiene uretano de aceptor de Michael comprende un prepolímero de Fórmula (6a), Fórmula (6b), Fórmula (8a), Fórmula (8b), o una combinación de cualquiera de los anteriores, y un agente de curado de aducto que contiene azufre con terminación de tiol comprende un politioéter de Fórmula (15a), Fórmula (15b) o una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, el agente de curado de prepolímero que contiene azufre con terminación de tiol comprende Permapol® 3.1E.

15 En dichas composiciones los grupos de aceptor de Michael del prepolímero que contiene uretano de aceptor de Michael son reactivos con los grupos terminales del agente de curado que contiene azufre. Por ejemplo, los grupos de aceptor de Michael pueden ser grupos alquenoilo activados, por ejemplo, grupos de aceptor de Michael, y el agente de curado comprende grupos terminales de tiol.

20 Un compuesto que contiene azufre que se usa como un agente de curado comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos de aceptor de Michael. Un compuesto que contiene azufre que se usa como un agente de curado en dichas composiciones puede comprender un politioéter que incluye cualquiera de los divulgados en el presente documento. El compuesto que contiene azufre puede tener una funcionalidad promedio de 2 o cualquier funcionalidad de entre 2 y 6, tal como de 2 a 4, o de 2 a 3.

25 El compuesto que contiene azufre usado como agente de curado puede ser una molécula pequeña tal como un compuesto que tenga un peso molecular menor de 400 Dalton, un prepolímero o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el compuesto que contiene azufre puede ser un ditiol de Fórmula (16) tal como, por ejemplo, DMDO, un politiol de Fórmula (18) o una combinación de cualquiera de los anteriores.

30 En determinadas realizaciones, el compuesto que contiene azufre comprende una mezcla de politioéteres con terminación de tiol tales como, por ejemplo, Permapol® 3.1E.

35 En determinadas realizaciones, la composición comprende un prepolímero de politioéter que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionado por medio de la presente divulgación y un agente de curado. Un prepolímero de politioéter incluye cualquiera de los divulgados en el presente documento, tales como prepolímero de politioéter de Fórmula (6a), Fórmula (6b), Fórmula (8a), Fórmula (8b) y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

40 En determinadas realizaciones de dichas composiciones, la composición comprende un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionado por la presente divulgación y un agente de curado seleccionado entre un compuesto que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos de aceptor de Michael, un tiol monomérico, un politiol y una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, el agente de curado comprende un compuesto que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos de aceptor de Michael; en determinadas realizaciones un tiol monomérico; y en determinadas realizaciones un politiol. En determinadas realizaciones de dichas composiciones, un agente de curado comprende un compuesto que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos de aceptor de Michael y un compuesto que tiene al menos dos grupos terminales reactivos con grupos de aceptor de Michael seleccionados entre un tiol monomérico, un politiol y una combinación de cualquiera de los anteriores.

50 En determinadas realizaciones, un compuesto que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos de aceptor de Michael se selecciona entre un compuesto de politioéter que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos de aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, los grupos terminales reactivos con grupos de aceptor de Michael son grupos terminales de tioles. En dichas realizaciones, un aducto de politioéter con terminación de tiol se puede seleccionar entre un aducto de politioéter con terminación de tiol de Fórmula (15a), un aducto de politioéter con terminación de tiol de Fórmula (15a) y una combinación de los mismos.

55 En determinadas composiciones, el agente de curado comprende un politiol monomérico. Un politiol monomérico se refiere a un compuesto que tiene al menos dos grupos tiol terminales. Los ejemplos de politioles monoméricos incluyen ditioles de Fórmula (16) y/o politioles de Fórmula (18).

60 En determinadas realizaciones, la composición comprende un agente de curado que contiene azufre reactivo con grupos de aceptor de Michael, y un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionado por la presente divulgación. En determinadas realizaciones, la composición comprende un agente de curado que contiene azufre, un aceptor de Michael polifuncional y un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionado por medio de la presente divulgación.

65 En dichas composiciones, el agente de curado que contiene azufre comprende al menos dos grupos terminales

reactivos con grupos de aceptor de Michael. En dichas composiciones, el agente de curado que contiene azufre puede seleccionarse entre un compuesto que contiene azufre con terminación de tiol.

5 En determinadas realizaciones, el agente de curado que contiene azufre se puede seleccionar de forma que los grupos terminales sean reactivos con el aceptor de Michael polifuncional y el prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, el agente de curado que contiene azufre comprende grupos terminales de tiol que incluyen cualquiera de los politioéteres con terminación de tiol divulgados en la presente memoria.

10 Cuando una composición comprende un aceptor de Michael monomérico polifuncional, se puede usar cualquier aceptor de Michael monomérico apropiado que tiene al menos dos grupos de aceptor de Michael tal como, por ejemplo, divinil sulfona u otros aceptores de Michael que incluyen cualquiera de los divulgados en la presente memoria.

15 El compuesto de aceptor de Michael polifuncional tiene al menos dos grupos de aceptor de Michael. El aceptor de Michael polifuncional puede tener una funcionalidad promedio de aceptor de Michael de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3, y en determinadas realizaciones, entre 2,05 a 2,5. En determinadas realizaciones, el aceptor de Michael polifuncional es difuncional, tales como, divinil cetona y divinil sulfona. Se puede preparar un compuesto de aceptor de Michael que tenga una funcionalidad mayor de dos haciendo reaccionar un compuesto que tenga un grupo de aceptor de Michael y un grupo reactivo con grupos terminales de un agente de polifuncionalización tal como los divulgados en la presente memoria, usando condiciones de reacción adecuadas.

En determinadas realizaciones, se usa un compuesto de aceptor de Michael, siendo el peso molecular del aceptor de Michael menos de 600 Dalton, menor de 400 Dalton, y en determinadas realizaciones, menor de 200 Dalton.

25 En determinadas realizaciones, el prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael se selecciona entre un prepolímero de politioéter que contiene uretano de aceptor de Michael de Fórmula (6a), Fórmula (6b), Fórmula (8a), Fórmula (8b) y combinaciones de cualquiera de los anteriores; el aducto que contiene azufre polifuncional se selecciona entre un aducto de Fórmula (15a), Fórmula (15b) y una combinación de los mismos; y un aceptor de Michael monomérico polifuncional se selecciona entre un compuesto que tiene dos o más grupos alqueno activados tales como una vinil cetona o vinil sulfona, tal como divinil sulfona.

En determinadas realizaciones, al menos uno del agente de curado que contiene azufre y el prepolímero que contiene uretano de aceptor de Michael comprenden un politioéter.

35 En determinadas realizaciones, las composiciones comprenden un agente de curado que contiene azufre, un aceptor de Michael polifuncional, y un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael, y un catalizador de liberación controlada que incluye cualquiera de los divulgados en la presente memoria.

40 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden una resina epoxi. Por tanto, además del prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael, la composición puede comprender uno o más agentes de curado poliepoxi. Los ejemplos de epoxis adecuados incluyen, por ejemplo, resinas de poliepóxido tales como diepóxido de hidantoína, éter diglicídico de bisfenol-A, éter diglicídico de bisfenol-F, epóxidos de tipo Novolac® tales como DEN™ 438, determinadas resinas epoxidadas insaturadas y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Un poliepóxido se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos epoxi reactivos.

45 En determinadas realizaciones, la resina poliepoxi se puede combinar con un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael y posteriormente se puede combinar con un agente de curado con terminación de tiol.

50 En determinadas realizaciones, la resina de poliepoxi comprende un compuesto con funcionalidad epoxi. Los ejemplos de compuestos con funcionalidad epoxi adecuados incluyen los compuestos poliformales que contienen azufre con funcionalidad epoxi divulgados en la Patente de EE.UU. n.º 8.541.513 y los compuestos de politioéter con funcionalidad epoxi divulgados en la Patente de EE.UU. n.º 7.671.145. En general, cuando se usa como agente de curado, el compuesto con funcionalidad epoxi tiene un peso molecular menor de 2.000 Dalton, menor de 1.500, Dalton, menor de 1.000 Dalton, y en determinadas realizaciones, menor de 500 Dalton.

55 En determinadas realizaciones, se puede combinar un catalizador con un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael brevemente antes de la utilización. En determinadas realizaciones, la composición puede comprender un catalizador latente o de liberación controlada.

60 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir uno o más catalizadores. Los catalizadores adecuados para su uso en reacciones entre aceptores de Michael tales como grupos alqueno activados y grupos tiol incluyen catalizadores básicos tales como aminas. Los ejemplos de catalizadores de amina adecuados incluyen, por ejemplo, trietilendiamina (1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano, DABCO), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7 (DBU), pentametildietilentriamina (PMDETA), bencildimetilamina (BDMA), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter y N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina.

En composiciones que comprenden compuestos epoxi, la composición puede comprender un catalizador básico, que incluye catalizadores de amina tales como cualquiera de los divulgados en la presente memoria.

- 5 Los catalizadores de amina de liberación controlada tienen escasa o nula actividad hasta la liberación, ya sea química o físicamente. En determinadas realizaciones, el catalizador de amina de liberación controlada puede liberarse tras exposición a radiación ultravioleta, calor, ultrasonidos o humedad.

10 En el caso de catalizadores de amina de liberación controlada que se liberen por medio de radiación ultravioleta o humedad, el catalizador de amina comprende un grupo de formación de bloques que se desbloquea tras la exposición a radiación ultravioleta o humedad para liberar o desbloquear un catalizador de amina reactiva. En los sistemas de encapsulante de matriz, el catalizador de amina queda retenido entre las cadenas laterales de un polímero cristalino o semi-cristalino. A temperatura elevada, el polímero se funde permitiendo la difusión del catalizador de amina en la composición para catalizar la reacción.

15 En determinadas realizaciones, el catalizador de liberación controlada comprende un catalizador de amina de liberación controlada. En determinada realización, el catalizador de amina de liberación controlada puede ser un catalizador de amina primaria de liberación controlada, un catalizador de amina secundaria de liberación controlada o un catalizador de amina terciaria de liberación controlada. Los ejemplos de catalizadores de amina primaria adecuados incluyen, por ejemplo, aminas primarias alifáticas C₃₋₁₀, tales como heptano amina, hexilamina y octamina. Los ejemplos de catalizadores de amina secundaria adecuados incluyen, por ejemplo, diaminas cicloalifáticas tales como Jefflink® 754 y diaminas alifáticas tales como Clearlink® 1000. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria adecuados incluyen, por ejemplo, N,N-dimetiletanolamina (DMEA), diaminobicyclooctano (DABCO), trietilen diamina (TEDA), bis-(2-dimetilaminoetil)éter (BDMAEE), N-etilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, N, N, N', N', N''-pentametil-dietilen-triamina (PMDETA), N, N,- dimetilciclohexilamina (DMCHA), N,N-dimetilbencilamina (DMBA), N, N-dimetilcetilamina, N, N, N', N'', N''-pentametil-dipropilen-triamina (PMDPTA), trietilamina y 1-(2-hidroxipropil) imidazol. Otros catalizadores de amina apropiados incluyen catalizadores de amidina tales como tetrametilguanidina (TMG), dizabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU) e imidazoles; y guanidinas bicyclicas tales como 1,5,7,-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) y 1,5,7,-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-metilol (MTBD).

20 En determinadas realizaciones, el catalizador de amina se selecciona entre DBU, DABCO, isoforona diamina (IPDA), una amina primaria C₆₋₁₀ y una combinación de cualquiera de los anteriores.

30 Las composiciones pueden comprender uno o más tipos diferentes de catalizador de amina.

35 Cuando se liberan, los catalizadores de amina de liberación controlada proporcionados por medio de la presente divulgación catalizan la reacción entre un compuesto que contiene al menos dos grupos terminales que son reactivos con los grupos de aceptor de Michael tales como un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionado por la presente divulgación.

40 En las composiciones de liberación controlada proporcionadas por la presente divulgación, la vida útil de la composición puede ser mayor de 2 semanas si el catalizador no se libera. Cuando se libera el catalizador, ya sea por medio de mecanismos químicos, fotoquímicos o físicos, el tiempo de curado puede ser menor de 72 horas, menor de 60 horas, menor de 48 horas, menor de 36 horas, y en determinadas realizaciones, menor de 24 horas. El tiempo de curado sin calentamiento y en presencia de humedad ambiental, puede ser de varios días tal como, por ejemplo, 7 días.

45 Determinadas composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un catalizador fotolábil. En dichos sistemas, la radiación ultravioleta desbloquea un catalizador de amina bloqueado, que cataliza la reacción de adición de Michael entre un compuesto que comprende al menos dos grupos terminales que son reactivos con los grupos de aceptor de Michael y un compuesto que comprende al menos dos grupos de aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, la radiación ultravioleta inicia la reacción, que tiene lugar con el tiempo, tal como por ejemplo varias horas. El curado lento puede resultar útil para mejorar la adhesión superficial y para ampliar la vida útil con el fin de proporcionar un tiempo de trabajo más prolongado.

50 Las aminas fotolábiles comprenden un resto fotolábil unido a una amina.

55 En determinadas realizaciones, el catalizador fotolábil comprende CGI 90 (BASF), que tras activación UV, genera la amina terciaria, 1,5-diazabicyclo(4.3.0)non-5-eno (DBN). Otras aminas fotolábiles apropiadas se divulgan en la Publicación Internacional n.º WO 2003/033500 y en los documentos citados en la misma.

60

En las composiciones que comprenden un catalizador de amina fotolábil, el catalizador de amina fotolábil comprende de un 0,1 % en peso a un 5 % en peso de la composición, de un 0,3 % a un 2 % en peso de la composición, y en determinadas realizaciones, de un 0,5 % en peso de la composición a un 1 % en peso de la composición.

5 En determinadas realizaciones, el catalizador de amina de liberación controlada comprende un catalizador de amina en forma de bloqueo de liberación con humedad. En dichos sistemas, el catalizador de amina bloqueado se puede desbloquear en presencia de humedad para liberar un catalizador de amina capaz de catalizar una reacción de adición de Michael. Los ejemplos de catalizadores de amina bloqueados de liberación con la humedad incluyen cetiminas, enaminas, oxazolidinas, aldiminas e imidazolidinas. En presencia de humedad, el grupo de bloqueo, por ejemplo, la
10 cetimina, enamina, oxazolidina, aldimina o imidazolidina reacciona con agua para proporcionar un catalizador de amina catalítico y una cetona o un alcohol.

En determinadas realizaciones, la composición que comprende el catalizador de amina de liberación con la humedad comprende de un 0,1 % en peso a un 2 % en peso de agua, de un 0,2 % en peso a un 1,5 % en peso, y en determinadas
15 realizaciones, de un 0,5 % en peso a un 1 % en peso de agua.

En determinadas realizaciones, el catalizador de amina bloqueado de liberación con la humedad libera una amina primaria, una amina secundaria, y en determinadas realizaciones una amina terciaria. En determinadas realizaciones, el catalizador de amina bloqueado de liberación con la humedad es Vestamin® A139, que es una diamina cicloalifática
20 bloqueada. En determinadas realizaciones, la amina no bloqueada es isoforona diamina (IPDA).

En las composiciones que comprenden un catalizador de amina de liberación con la humedad, el catalizador de amina liberado con la humedad puede comprender de un 0,1 % en peso a un 4 % en peso de la composición, de un 0,5 % a un 3 % en peso de la composición, y en determinadas realizaciones, de un 1 % en peso de la composición a un 2 %
25 en peso de la composición.

En determinadas realizaciones, la relación (% en peso/% en peso) de % en peso de agua con respecto a catalizador de amina de liberación con la humedad (% en peso) en las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación puede ser de 1 a 4, de 1 a 2, y en determinadas realizaciones, de 1 a 1.
30

En las composiciones que comprenden un catalizador de amina en forma de bloqueo de liberación con humedad, además de almacenarse a baja temperatura, se pueden almacenar para evitar la exposición a la humedad ambiental.

En encapsulado de matriz es un proceso por medio del cual las gotas o partículas de fluido o materia sólida quedan retenidas entre las cadenas laterales de un polímero cristalino. Al aumentar la temperatura, el polímero cristalino se vuelve amorfo y libera las gotas o partículas al medio. Los encapsulantes de matriz proporcionados por la presente divulgación comprenden un material de matriz cristalino que incorpora gotas o partículas que comprenden un catalizador de amina. Por tanto, la velocidad de reacción en cierto modo está controlada por una difusión que depende de la temperatura del catalizador de amina a partir del polímero cristalino. Los polímeros cristalinos pueden tener un punto de fusión nítido bien definido o pueden exhibir un intervalo de puntos de fusión. El uso de polímeros de cera para el encapsulado de catalizadores de amina usados en las composición de adición de Michael se divulga en la
35 Publicación de Estados Unidos nº de solicitud 2007/0173602.

Los ejemplos de encapsulantes de matriz apropiados incluyen polímeros Intelimer® (Air Products), tales como Intelimer® 13-1 e Intelimer® 13-6. Las propiedades de los polímeros Intelimer® se divulgan en Lowry et al., "Cure evaluation of Intelimer® latent curing agents for thermoset resin applications," presentado en el Thermoset Resin Formulators Association Meeting, Chicago, IL, 15-16 de septiembre de 2008.
45

El encapsulante de matriz se puede seleccionar para liberar el catalizador de amina tras una breve exposición a temperatura elevada tal como menos de 10 minutos, menos de 5 minutos o menos de 2 minutos. Durante esta breve
50 exposición de temperatura, se libera el catalizador de amina a partir de la matriz y difunde al interior de los componentes poliméricos reactivos. La composición se puede calentar durante el proceso de curado o se puede dejar a temperatura ambiente. Cuando se deja a temperatura ambiente, la composición de catalizador de amina liberada puede experimentar curado en menos de 2 horas, en menos de 4 horas, y en determinadas realizaciones, en menos de 6
55 horas.

Los catalizadores de amina se pueden incorporar al encapsulante de matriz por medio de mezcla a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del encapsulante de matriz, enfriamiento rápido de la mezcla y trituración del sólido hasta obtener un polvo. En determinadas realizaciones, el tamaño de partícula promedio es menor de 200 µm,
60 menor de 150 µm, menor de 100 µm, menor de 50, y en determinadas realizaciones, menor de 25 µm.

En determinadas realizaciones, la composición puede comprender de un 0,1 % en peso a un 25 % en peso, de un 1 % en peso a un 15 % en peso, y en determinadas realizaciones, de un 5 % en peso a un 10 % en peso del encapsulante de matriz que comprende un catalizador de amina. Esto se correlaciona con un 0,01 % en peso a un 2 % en peso, de un 0,05 % en peso a un 1,5 % en peso, y en determinadas realizaciones, de un 0,5 % en peso a un 1 % en peso de un catalizador de amina.
65

En determinadas realizaciones, el encapsulante de matriz apropiado para su uso en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprende una relación (% en peso/% en peso) de % en peso de catalizador de amina con respecto a % en peso de polímero de matriz de 1 a 15, de 2 a 10, y en determinadas realizaciones, de 5 a 8.

5 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir uno o más catalizadores. Se puede seleccionar un catalizador como apropiado para la química de curado empleada. En determinadas realizaciones, por ejemplo, cuando tiene lugar el curado de politioéteres que contienen bis(sulfonil)alcohol con terminación de tior o prepolímeros y poliepóxidos, el catalizador puede ser un catalizador de amina. El catalizador de curado puede estar
10 presente en una cantidad de un 0,1 a un 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. Otros ejemplos de catalizadores de amina adecuados incluyen, por ejemplo,
15 trietilendiamina (1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano, DABCO), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7 (DBU), pentametildietilentriamina (PMDETA), bencildimetilamina (BDMA), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter y N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina.

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

En determinadas realizaciones, la composición proporcionada por medio de la presente divulgación comprende un silano etilénicamente insaturado, tal como, por ejemplo, un silano etilénicamente insaturado que contiene azufre, que puede mejorar la adhesión de un sellante curado a un sustrato metálico. Como se usa en la presente memoria, la
30 expresión silano etilénicamente insaturado que contiene azufre hace referencia a un compuesto molecular que comprende, dentro de la molécula, (i) al menos un átomo de azufre (S), (ii) al menos un, en algunos casos al menos dos, enlaces carbono-carbono etilénicamente insaturados, tales como enlaces dobles carbono-carbono (C=C); y (iii) al menos un grupo silano, $-\text{Si}(\text{R})_m(\text{OR})_{3-m}$, donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo y otros, y m se selecciona entre 0, 1 y 2. Otros ejemplos de silano etilénicamente insaturados se
35 divulgan en la Publicación de Estados Unidos n.º. 2012/0040104.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden curar usando radiación actínica. Los ejemplos de composiciones que comprenden composiciones de politioéter aptas para curado por medio de radiación actínica se divulgan en la Publicación de Estados Unidos n.º. 2012/0040104. Dichas
40 composiciones pueden incluir, además de un aducto que favorece la adhesión proporcionado por medio de la presente divulgación, y uno o más polímeros que contienen azufre tal como polímeros que contienen azufre con terminación de tior, un polieno tal como un éter polivinílico que incluye, por ejemplo, un éter polivinílico de Fórmula (17).

45 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir uno o más catalizadores.

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

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

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender 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), sílice, polímeros en polvo 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 de un 5 % en peso a un 60 % en peso de la carga o combinación de cargas, de un 10 % en peso a un 50 % en peso, y en determinadas realizaciones, de un 20 % en peso a un 40 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden
60 incluir además uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, aceleradores, retardadores de llama, promotores de la adhesión, disolventes, agentes enmascarantes o una combinación de cualquiera de los anteriores. Como puede
65

apreciarse, las cargas y los aditivos empleados en una composición se pueden seleccionar para que sean compatibles entre sí, así como también el componente polimérico, el agente de curado y/o el catalizador.

5 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga de baja densidad. Como se usa en la presente memoria, baja densidad, cuando se usa con referencia a dichas partículas significa que las partículas tienen un peso específico de no más de 0,7, en determinadas realizaciones no más de 0,25, y en determinadas realizaciones, no más de 0,1. Con frecuencia, las partículas de cargas ligeras apropiadas se encuentran dentro de dos categorías- microesferas y partículas amorfas. El peso específico de las microesferas puede oscilar entre 0,1 y 0,7 e incluyen, por ejemplo, espuma de poliestireno, las microesferas de poliacrilatos y poliolefinas y microesferas de sílice que tienen tamaños de partícula comprendidos entre 5 y 100 micrómetros y un peso específico de 0,25 (Eccospheres®). Otros ejemplos incluyen microesferas de alúmina/sílice que tienen tamaños de partícula en el intervalo de 5 a 300 micrómetros y un peso específico de 0,7 (Fillite®, microesferas de silicato de aluminio que tienen un peso específico de entre 0,45 a 0,7 (Z-Light®), microesferas de copolímero de polivinilideno recubierto de carbonato de calcio que tienen un peso específico de 0,13 (Dualite® 6001AE) y microesferas de copolímero de acrilonitrilo recubierto de carbonato de calcio tales como Dualite® E135, que tienen un tamaño promedio de partícula de 40 µm y una densidad de 0,135 g/cc (Henkel). Las cargas adecuadas para disminuir el peso específico de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas tales como microesferas Expancel® (disponibles en AkzoNobel) o microesferas de polímero de baja densidad Dualite® (disponibles en Henkel). En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga ligeras que comprenden una superficie exterior recubierta de un revestimiento delgado, tal como los descritos en la Publicación de los EE.UU. n.º 2010/0041839 en los párrafos [0016]-[0052], cuya parte citada se incorpora por referencia en la presente memoria.

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

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

35 La composición también puede incluir cualquier número de aditivos según se desee. Los ejemplos de aditivos adecuados incluyen plastificantes, pigmentos, tensioactivos, promotores de la adhesión, agentes tixotrópicos, retardadores de llama, agentes de enmascaramiento y aceleradores (tales como aminas, incluyendo 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO®) y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Cuando se usan, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad comprendida, por ejemplo, de un 0 % en peso a un 60 % en peso. En determinadas realizaciones, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad comprendida entre un 25 % y un 60 % en peso.

45 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar, por ejemplo, en sellantes, revestimientos, encapsulantes y composiciones de encapsulado. Un sellante incluye 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. Una composición de revestimiento incluye un revestimiento que se aplica a la superficie de un sustrato para, por ejemplo, mejorar las propiedades del sustrato tal como el aspecto, la adhesión, la humectabilidad, resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste, la resistencia al combustible y/o la resistencia a la abrasión. Una composición de encapsulado incluye un material útil en un conjunto electrónico para proporcionar resistencia al impacto y a la vibración y para excluir la humedad y los agentes corrosivos. En determinadas realizaciones, las composiciones sellantes proporcionadas por la presente divulgación son útiles, por ejemplo, como sellantes en la industria aeroespacial y como revestimientos para tanques de combustible.

55 En determinadas realizaciones, las composiciones que contienen prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael se formulan como sellantes.

60 En determinadas realizaciones, composiciones, tales como sellantes, pueden proporcionarse como composiciones multienvase, tales como composiciones de dos envases, en las que un envase comprende uno o más politioéteres con terminación de tiol proporcionados por la presente divulgación y un segundo envase comprende uno o más prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionados por medio de la presente divulgación. Los aditivos y/u otros materiales se pueden añadir a cualquier envase según se desee o sea necesario. Los dos envases se pueden combinar y mezclar antes de su uso. En determinadas realizaciones, la vida útil de uno o más politioéteres y epoxis mixtos con terminación de tiol es al menos 30 minutos, al menos 1 hora, al menos 2 horas, y en determinadas realizaciones, más de 2 horas, en los que el tiempo de vida útil se refiere al período de tiempo en que la composición mixta sigue siendo adecuada para su uso como sellante después de la mezcla.

Las composiciones, incluidos los sellantes, 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 metales tales como titanio, acero inoxidable y aluminio, cualquiera de los cuales puede ser anodizado, imprimado, revestido con una capa orgánica o de cromato; epoxi; uretano; grafito; compuesto de fibra de vidrio; Kevlar®; acrílicos; y policarbonatos. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar a un revestimiento sobre un sustrato, tal como un revestimiento de poliuretano.

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

Adicionalmente, 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, el método para sellar una abertura comprende aplicar una composición sellante proporcionada por la presente divulgación a una o más superficies que definen la abertura y curar el sellante, para proporcionar una abertura sellada.

En determinadas realizaciones, una composición se puede curar en condiciones ambientales, en la que las condiciones ambientales se refieren a una temperatura de 20 °C a 25 °C y a la humedad atmosférica. 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 humedad relativa a 100 % de humedad relativa. 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 con la exposición a radiación actínica, tal como radiación ultravioleta. Como también se apreciará, los métodos se pueden usar para sellar aberturas en vehículos aeroespaciales que incluyen aeronaves y vehículos aeroespaciales.

En determinadas realizaciones, la composición consigue un curado sin pegajosidad en menos de 2 horas, menos de 4 horas, menos de 6 horas, menos de 8 horas, y en determinadas realizaciones, menos de 10 horas, a una temperatura de menos de 200 °F (93 °C).

El tiempo para formar un sello viable usando composiciones curables de la presente divulgación puede depender de varios factores que pueden ser apreciados por los expertos en la técnica, y según se definen mediante los requisitos de las normas y especificaciones aplicables. En general, las composiciones curables de la presente divulgación desarrollan resistencia a la adhesión dentro de las 24 horas a 30 horas, y el 90 % de la resistencia de adhesión completa se desarrolla de 2 días a 3 días, después del mezclado y la aplicación a una superficie. En general, la resistencia de adhesión completa, así como otras propiedades de las composiciones curadas de la presente divulgación, se desarrollaron completamente dentro de los 7 días siguientes al mezclado y la aplicación de una composición curable a una superficie.

Para aplicaciones aeroespaciales puede resultar deseable que el sellante cumpla los requisitos de Mil-S-22473E (Calidad de Sellante C) a un espesor de curado de 20 milésimas de pulgada (0,51 mm), exhiba un estiramiento mayor de un 200 %, una resistencia de tracción mayor de 1,72 MPa (250 psi) y excelente resistencia frente a combustibles, y mantenga dichas propiedades en un amplio intervalo de temperaturas de -67 °F (- 55 °C) a 360 °F (182 °C). En general, el aspecto visual del sellante no es un atributo importante. Antes del curado, resulta deseable que los componentes mezclados tengan un tiempo de trabajo o vida útil de al menos 24 horas y tengan un tiempo de curado dentro de 24 horas de la vida útil. El tiempo de trabajo útil o la vida útil hacen referencia al periodo de tiempo durante el cual la composición permanece para aplicación a temperatura ambiente una vez que se libera el catalizador. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación, tras la liberación de la amina catalítica, tienen una vida útil de al menos 6 horas, al menos 12 horas, al menos 18 horas, al menos 24 horas, y en determinadas realizaciones, más de 24 horas. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por medio de la presente divulgación experimentan curado en menos de 6 horas tras la vida útil, en menos de 12 horas, en menos de 18 horas, en menos de 24 horas, en menos de 48 horas, y en determinadas realizaciones, en menos de 72 horas tras el tiempo de trabajo útil.

Las composiciones curadas divulgadas en la presente memoria, tales como los sellantes curados, muestran propiedades aceptables para su uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, es deseable que los sellantes usados en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales muestren las siguientes propiedades: resistencia al despegado mayor de 4,57 kg por centímetro (kgc) (20 libras por pulgada lineal) (pli) en sustratos 3265B de especificación de materiales aeroespaciales (AMS) determinados en condiciones secas, después de la inmersión en el tipo JRF I durante 7 días, y después de la inmersión en una solución de NaCl al 3 % de acuerdo con las especificaciones del ensayo AMS 3265B; resistencia a la tracción entre 2,07 MPa (300 libras por cuadrado) (psi) y 2,8 MPa (400 psi); resistencia al rasgado mayor de 11,4 kg por centímetro (kgc) (50 libras por pulgada lineal) (pli); estiramiento entre un 250 % y un 300 %; y una dureza mayor de 40 durómetro A. Estas y otras propiedades del sellante curado apropiadas para aeroespaciales y aeronáuticas se divulgan en la norma AMS 3265B, cuyo contenido se incorpora por referencia en su totalidad. También es deseable que, cuando se curan, las composiciones de la presente divulgación usadas en aplicaciones de

aviación y de aeronaves muestren un porcentaje en volumen de hinchamiento no mayor que 25 % después de la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y la presión ambiental en JRF tipo I. Otras propiedades, intervalos y/o umbrales pueden ser adecuados para otras aplicaciones de sellado.

5 En determinadas realizaciones, por lo tanto, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Como se usa en la presente memoria, 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 sellante, que muestra un porcentaje en volumen de hinchazón no mayor que 40 %, en algunos casos no mayor de un 25 %, en algunos casos no mayor de un 20 %, en otros casos más no mayor de un 10 %, después de la inmersión
10 durante una semana a 60 °C (140 °F) y la presión ambiental en Jet Reference Fluid (JRF) tipo I de acuerdo con métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales) o la norma AMS 3269 (Especificación de Materiales Aeroespaciales). El Jet Reference Fluid JRF Tipo I, que se utiliza en la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición: tolueno: 28 % ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 % ± 1 % en volumen; isooctano: 38 % ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: 1 % ± 0,005 % en volumen (véase la norma AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989, § 3.1.1 etc., disponible en SAE (Sociedad de Ingenieros de Automoción)).

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas en la presente memoria proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que muestra un alargamiento a la tracción 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 AS5127/1, § 7.7.

En determinadas realizaciones, un sellante curado que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación satisface o excede los requisitos para sellantes aeroespaciales como se establece en la norma AMS 3277.

25 También se divulgan aberturas, que incluyen aberturas de vehículos aeroespaciales, selladas con composiciones proporcionadas por la presente divulgación.

30 Ejemplos

Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se ilustran además por referencia a los siguientes ejemplos, que describen la síntesis, propiedades y usos de prepolímeros que contienen uretano con terminación de aceptor de Michael proporcionados por medio de la presente divulgación. 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.

35 Ejemplo 1

40 Síntesis de aducto de polioéter con terminación de tiol

Se preparó un polioéter con terminación de tiol de acuerdo con el Ejemplo 1 de la Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179. En un matraz de 2 l, se mezclaron 524,8 g (3,32 mol) de éter divinílico de dietilén glicol (DEG-DVE) y 706,7 g (3,87 moles) de dimercaptodioxaoctano (DMDO) con 19,7 g (0,08 mol) de trialicianurato (TAC) y se calentó a 77 °C. A la mezcla de reacción se añadieron 4,6 g (0,024 mol) de un catalizador de radicales libres de azobisnitrilo (Vazo®-67, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)). La reacción transcurrió sustancialmente hasta su finalización después de 2 horas para proporcionar 1.250 g (0,39 mol, rendimiento 100 %) de un aducto líquido de polioéter con terminación de tiol que tiene una T_g de -68 °C y una viscosidad de 65 poise. El aducto fue ligeramente amarillo y con escaso olor.

50 Ejemplo 2

Síntesis de aducto de polioéter con terminación de H₁₂MDI

Se equipó un matraz de fondo redondo de 1 litro con 4 bocas con una manta, termopar, controlador de temperatura, línea de nitrógeno, agitador mecánico y embudo de decantación. Se introdujo un polioéter con terminación de tiol (652,30 g) en el matraz preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 de la Patente de Estados Unidos n.º. 6.172.179 (véase párrafo anterior). La mezcla se calentó a 71 °C bajo nitrógeno y se agitó a 300 rpm. Se añadió una mezcla de éter 4-hidroxibutil vinílico (47,40 g) y Vazo®-67 (1,19 g) al matraz en 1 hora por medio de un embudo de decantación. La mezcla de reacción se mantuvo a 71 °C durante 41 horas, momento en el que la reacción se había completado. Después de esto, el aparato de reacción se equipó con una línea de vacío y se calentó el producto a 94 °C. Se continuó el calentamiento durante 1,3 horas a vacío. Tras cada tratamiento a vacío, se obtuvo un polioliol de polioéter viscoso y amarillo (678,80 g). El polioliol de polioéter (aducto de polioéter con terminación de hidroxilo) tuvo un número de hidroxilo de 31,8 y una viscosidad de 77 poise.

65 El polioliol de polioéter (300,03 g) se introdujo a continuación en un matraz de 500 ml, de 4 bocas, de fondo redondo. El matraz se equipó con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada de nitrógeno con presión positiva, y un agitador mecánico (álabes y cojinetes de PTFE). El polímero se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a

76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de Desmodur®-W (H₁₂MDI) (82,00 g) y una disolución al 0,01 % de dilaurato de dibutylestano disuelto en etil metil cetona (3,90 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 7 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, se añadió una disolución de cloruro de bencilo al 1 % en etil metil cetona (3,80 g) a la mezcla de reacción. El aducto resultante de politioéter con terminación de H₁₂MDI (aducto de politioéter que contiene uretano con terminación de isocianato) tuvo un contenido de isocianato de un 3,9 %.

Ejemplo 3

Síntesis de prepolímero de politioéter que contiene uretano con terminación de bis(vinilsulfonilo)

En un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 300 ml, equipado con un agitador, sonda térmica y entrada de nitrógeno, se introdujeron 100 g del aducto de politioéter que contiene uretano con terminación de isocianato descrito en el Ejemplo 2 y 22 g de 3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol y se ajustó la temperatura de reacción en 85 °C. Una vez que la temperatura alcanzó 85 °C, se disolvió de forma homogénea 3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol en el polímero. Posteriormente, se añadieron 40 µl de catalizador de estaño (DABCO T-12, dilaurato de dibutylestano) para catalizar la reacción de los grupos isocianato del polímero con los grupos hidroxilo de 3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol. Después de 15 min, la temperatura de la reacción alcanzó 109 °C. Una vez que se completó la reacción en aproximadamente 60 minutos, se retiró la mezcla de reacción del calor, se vertió fuera del matraz y se enfrió.

Ejemplo 4

Preparación del catalizador encapsulado

Se mezclaron 9,3 gramos de Intelimer® 13-6 (de Air Products y Chemicals, Allentown, PA) y 0,7 gramos de isofoforona diamina (3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, Vestamin® IPD, Evonik Industries) a 80 °C durante 30 minutos. Se enfrió rápidamente la mezcla a temperatura ambiente y posteriormente se trituroó hasta polvo con un tamaño promedio de partícula de 25 micrómetros.

Ejemplo 5

Sellante de prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael

Se mezclaron el aducto de politioéter con terminación de tiol del Ejemplo 1 (4,76 g), el prepolímero de politioéter que contiene uretano con terminación de bis(vinilsulfonilo) descrito en el Ejemplo 3 (3,95 g), el catalizador de amina encapsulado (0,11 g, Novacure™ HX-3722), y el catalizador de amina encapsulado descrito en el Ejemplo 4 (10 mg) durante 30 segundos a 2300 rpm con un Mezclador de Velocidad DAC 600 FVZ. Una parte de la mezcla se dejó sedimentar a temperatura ambiente durante 2 días. El material permanece sin curado alguno durante 2 días.

Se calentó una segunda parte de la mezcla durante 5 minutos a 180 °F (82 °C) y posteriormente se dejó sedimentar a temperatura ambiente. El material se volvió libre de adherencia en 2,5 horas y experimentó curado completo para dar lugar a un elastómero en 16 horas.

REIVINDICACIONES

1. Un prepolímero que contiene uretano con terminación de aceptor de Michael, que comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

- (a) un aducto que contiene uretano con terminación de isocianato; y
(b) un bis(vinilsulfonil)alcanol.

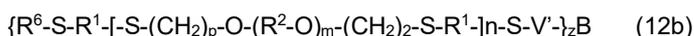
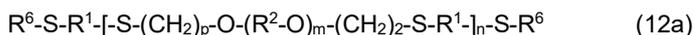
2. El prepolímero de la reivindicación 1, en donde

- (a) el aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende un aducto de politioéter que contiene uretano con terminación de isocianato, un aducto de polisulfuro que contiene uretano con terminación de isocianato o una combinación de los mismos; o
(b) el bis(vinilsulfonil)alcanol comprende 1,3-bis(vinilsulfonil)-2-propanol.

3. El prepolímero de la reivindicación 1, donde el aducto que contiene uretano con terminación de isocianato comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

- (a) un aducto que contiene azufre con terminación de hidroxilo; y
(b) un diisocianato.

4. El prepolímero de la reivindicación 3, donde el aducto que contiene azufre con terminación de hidroxilo comprende un aducto de politioéter con terminación de hidroxilo de Fórmula (12a), un aducto de politioéter con terminación de hidroxilo de Fórmula (12b) o una combinación de los mismos:



en las que,

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

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

R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

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

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6;

cada R^6 se selecciona independientemente entre $-CH_2-CH_2-O-R^{13}-OH$, en donde cada R^{13} es alcanodiilo C_{2-10} ; y B representa un núcleo de agente B(-V)_z de polifuncionalización z-valente en el que,

z es un número entero de 3 a 6; y

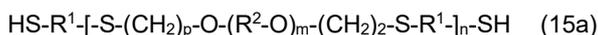
cada V es un resto que comprende un grupo terminal reactivo con un grupo tiol; y

cada -V'- se obtiene de la reacción de -V con un tiol.

5. El prepolímero de la reivindicación 3, donde el aducto que contiene azufre con terminación de hidroxilo comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden:

- (a) un aducto que contiene azufre con terminación de tiol; y
(b) un éter hidroxilo vinílico.

6. El prepolímero de la reivindicación 5, donde el aducto que contiene azufre con terminación de tiol comprende un aducto de politioéter con terminación de tiol de Fórmula (15a), un aducto de politioéter con terminación de tiol de Fórmula (15b) o una combinación de los mismos:

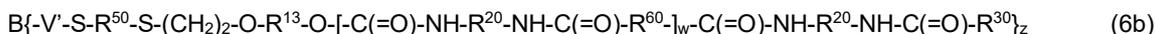
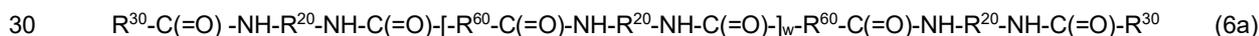




en las que,

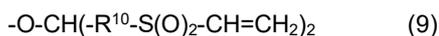
- 5 cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(-CHR^3)_r-$, en donde,
- 10 s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;
r es un número entero de 2 a 10;
cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y
cada X se selecciona independientemente entre $-O-$, S y $-NR-$, en donde
- 15 R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(-CHR^3)_r-$, en la que s, q, r, R^3 y X son como se definen para R^1 ;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;
- 20 B representa un núcleo de agente $B(-V)_z$ de polifuncionalización z-valente en el que,
- z es un número entero de 3 a 6; y
cada V es un resto que comprende un grupo terminal reactivo con un grupo tiol; y
- 25 cada $-V'-$ se obtiene de la reacción de $-V$ con un tiol.

7. El prepolímero de la reivindicación 1, en el que el aducto comprende un prepolímero de Fórmula (6a), un prepolímero de Fórmula (6b) o una combinación de los mismos:



en las que,

- 35 w es un número entero de 1 a 100;
cada R^{13} comprende independientemente alcanodiilo C_{2-10} ;
cada R^{20} comprende independientemente un núcleo de un diisocianato;
cada R^{30} comprende independientemente la estructura de Fórmula (9):



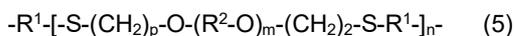
en la que R^{10} es alcanodiilo C_{1-3} ;
cada R^{50} comprende independientemente un núcleo de un prepolímero que contiene azufre;
cada R^{60} comprende independientemente un resto que tiene la estructura de Fórmula (7):



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

- 50 z es un número entero de 3 a 6; y
cada V es un resto que comprende un grupo terminal reactivo con un grupo tiol; y
- 55 cada $-V'-$ se obtiene de la reacción de $-V$ con un tiol.

8. El prepolímero de la reivindicación 7, en donde cada R^{50} tiene la estructura de la Fórmula (5):



60 en la que,

- 65 cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(-CHR^3)_r-$, en la que,
- s es un número entero de 2 a 6;
q es un número entero de 1 a 5;

r es un número entero de 2 a 10;
 cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo; y
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, S y -NR-,

5 en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 cada R² se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄ y $[-(\text{CHR}^3)_s-\text{X}]_q-(\text{CHR}^3)_r$, en la que s, q, r, R³ y X son como se definen para R¹;
 m es un número entero de 0 a 50;
 n es un número entero de 1 a 60; y
 10 p es un número entero de 2 a 6.

9. Una composición que comprende:

15 el prepolímero de la reivindicación 1; y
 un catalizador de amina.

10. La composición de la reivindicación 9, que comprende un aducto que contiene azufre con terminación de tiol.

11. La composición de la reivindicación 10, donde el aducto que contiene azufre con terminación de tiol comprende
 20 un polioéter con terminación de tiol, un polisulfuro con terminación de tiol, poliformal que contiene azufre con terminación de tiol y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

12. La composición de la reivindicación 9, donde el catalizador de amina comprende un catalizador de amina de
 25 liberación controlada.

13. La composición de la reivindicación 9, formulada como un sellante.

14. Un sellante curado, que comprende la composición de la reivindicación 13.

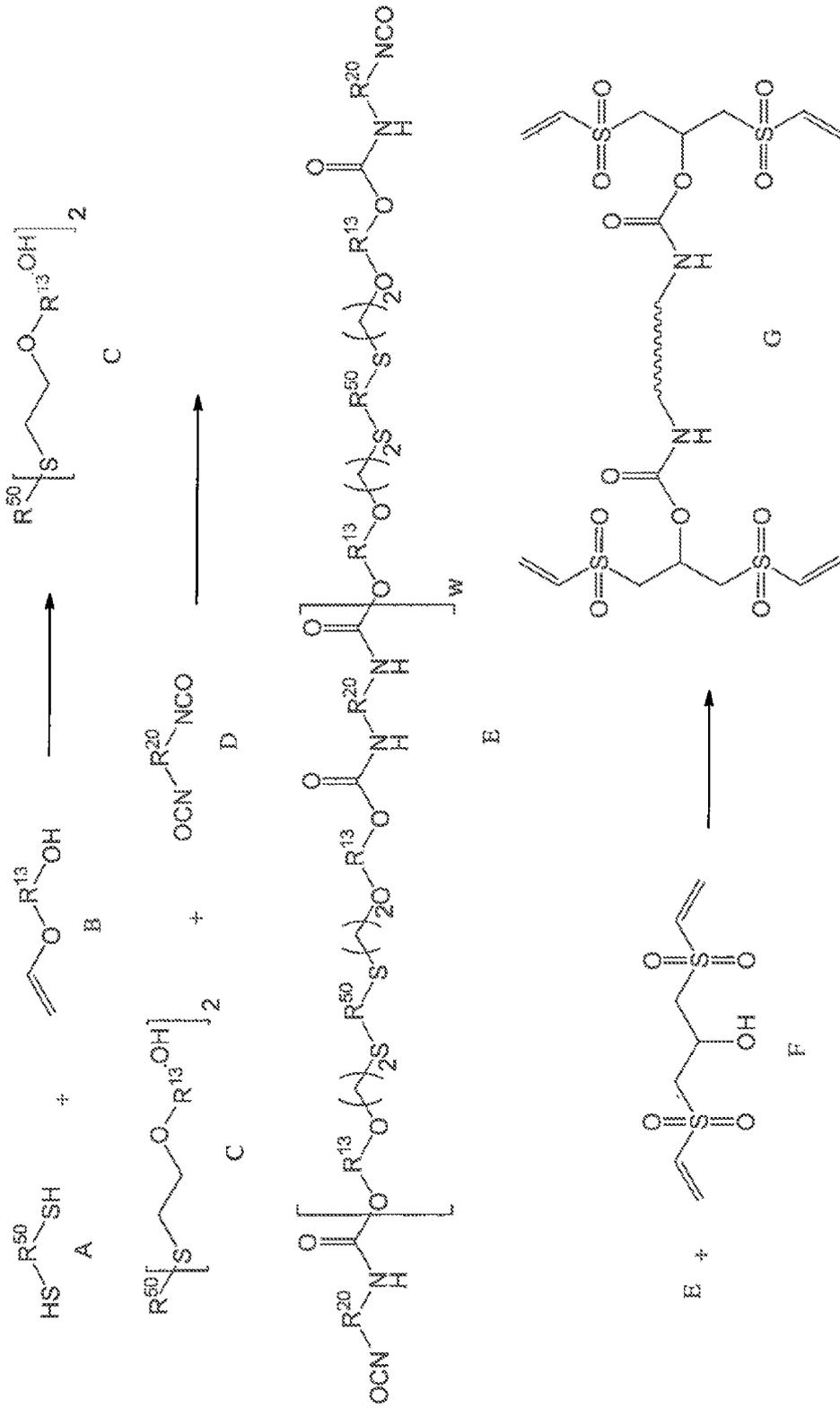


FIG. 1