

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 153**

51 Int. Cl.:

C08G 75/02 (2006.01)

C09J 181/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2013 PCT/US2013/020970**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2013 WO13106529**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2013 E 13701523 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2802616**

54 Título: **Polioéteres, composiciones curables por humedad y métodos para su fabricación y uso**

30 Prioridad:

12.01.2012 US 201213348718

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

09.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PAJEL, CARISSA;
REYES, JR. ALFREDO M.;
KELEDJIAN, RAQUEL A. y
ZABRECKY, GORDON**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 712 153 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

Polioéteres, composiciones curables por humedad y métodos para su fabricación y uso

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere a polioéteres y composiciones que comprenden los polioéteres para su uso en aplicaciones aeroespaciales y otras aplicaciones. Más particularmente, la divulgación se refiere a composiciones de una parte, curables por humedad, que comprenden polioéteres.

10

Antecedentes

Los selladores útiles en aplicaciones aeroespaciales y otras aplicaciones a menudo son composiciones congeladas premezcladas (PMF) o sistemas de dos partes. En sistemas de dos partes, un primer componente contiene un polímero principal, tal como un polímero de polisulfuro y/o un polímero de polioéter, junto con una serie de materiales adicionales. El primer componente no contiene un agente de curado, que en cambio se encuentra en el segundo componente. Los dos componentes se fabrican, se envasan por separado y se mezclan inmediatamente antes del uso.

15

20

A diferencia de los sistemas de dos componentes, que requieren mezclar la pasta de curado y la base antes de usarlos, los PMF pueden curarse por factores externos, tal como la temperatura. Por este motivo, los PMF deben congelarse, por ejemplo, de -40 °C a -62 °C (-40 °F a -80 °F) para suprimir o retardar la reacción de curado. Cuando los PMF se llevan más tarde a temperatura ambiente, la velocidad de curado aumenta significativamente. Los PMF ofrecen la comodidad de estar listos para su uso sin mezclarse y, por lo tanto, pueden ser más rentables a nivel económico y temporal que determinados sistemas de dos partes. Sin embargo, los PMF existentes tienen una vida útil limitada, deben almacenarse a temperaturas muy bajas, como de -40 °C a -62 °C (-40 °F a -80 °F), y requieren la mezcla del componente base y el activador seguidos de la congelación inmediata para retardar la reacción de curado. El requisito para almacenar los PMF a baja temperatura antes de usarlos puede ser incómodo y/o costoso.

25

30

Los documentos US 5.912.319, US 2011/0319559, WO 2008/137198 y JP 2002363251 se refieren a polioéteres que no contienen grupos silano.

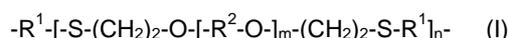
Sumario

35

Como resultado, es deseable proporcionar composiciones de sellador aeroespacial de una parte que muestran una vida útil prolongada a temperatura ambiente pero, cuando se aplican a un sustrato y se exponen a la humedad (tal como la humedad atmosférica), se curan para formar un sellador curado que tiene propiedades aceptables, incluyendo buena resistencia a la cizalla.

40

En un primer aspecto, se divulgan polioéteres que comprenden: (a) una cadena principal que comprende una estructura que tiene la fórmula (I):



45

en la que (i) cada R^1 se selecciona independientemente de entre un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} , un grupo heterocíclico, un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, y un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ en los que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo; (ii) cada R^2 se selecciona independientemente de entre un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-14} , un grupo heterocíclico y un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$; (iii) cada X se selecciona independientemente de entre O, S y un grupo $-NR^6-$, en el que R^6 se selecciona de entre H y un grupo metilo; (iv) m varía de 0 a 50; (v) n es un número entero comprendido entre 1 y 60; (vi) p es un número entero comprendido entre 2 y 6; (vii) q es un número entero comprendido entre 1 y 5; y (viii) r es un número entero comprendido entre 2 y 10; y (b) al menos dos grupos, por molécula, que tienen la fórmula (II):

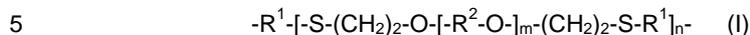
50



55

en la que R^3 , R^4 , y R^5 se seleccionan cada uno independientemente de entre un grupo n-alquilo C_{1-6} , un grupo alquilo C_{1-6} ramificado, un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido, y un grupo fenilo. Los polioéteres anteriores a veces se denominan en el presente documento "polioéteres con funcionalidad sililo".

En un segundo aspecto, se divulgan los métodos de preparación de politioéteres con funcionalidad sililo que comprenden hacer reaccionar un politioéter con funcionalidad tiol con un halosilano. En determinados métodos, un politioéter con funcionalidad tiol comprende una estructura que tiene la fórmula (I):



en la que (i) cada R^1 se selecciona independientemente de entre un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} , un grupo heterocíclico, un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, y un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ en los que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo; (ii) cada R^2 se selecciona independientemente de entre un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-14} , un grupo heterocíclico y un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$; (iii) cada X se selecciona independientemente de entre O, S y un grupo $-NR^6-$, en el que R^6 se selecciona de entre H y un grupo metilo; (iv) m varía de 0 a 50; (v) n es un número entero comprendido entre 1 y 60; (vi) p es un número entero comprendido entre 2 y 6; (vii) q es un número entero comprendido entre 1 y 5; y (viii) r es un número entero comprendido entre 2 y 10. El halosilano se puede expresar mediante la fórmula general: $(R^3)(R^4)R^5SiX$, en la que X es halógeno y R^3 , R^4 , y R^5 se seleccionan cada uno independientemente de entre un grupo n-alquilo C_{1-6} , un grupo alquilo C_{1-6} ramificado, un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido, y un grupo fenilo.

En un tercer aspecto, se divulgan los métodos de preparación de una composición curable por humedad de una parte. Estos métodos comprenden la combinación de un poliepóxido con un politioéter que se prepara mediante los métodos proporcionados por la presente divulgación.

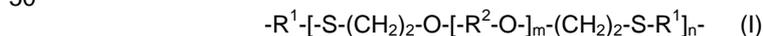
Descripción detallada

25 Para los fines de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que las realizaciones proporcionadas mediante la presente divulgación pueden suponer diferentes variaciones alternativas y etapas secuenciales, salvo cuando se especifique expresamente otra cosa. Además, a diferencia de cualesquiera otros ejemplos operativos, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se van a obtener por las reivindicaciones. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de las reivindicaciones sean aproximaciones, los valores numéricos expuestos 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.

También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos de entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10.

Como se ha indicado anteriormente, determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se refieren a politioéteres que comprenden: (a) una cadena principal que comprende una estructura que tiene la fórmula (I):



en la que (i) cada R^1 se selecciona independientemente de entre un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} , un grupo heterocíclico, un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, y un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ en los que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo; (ii) cada R^2 se selecciona independientemente de entre un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-14} , un grupo heterocíclico y un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$; (iii) cada X se selecciona independientemente de entre O, S y un grupo $-NR^6-$, en el que R^6 se selecciona de entre H y un grupo metilo; (iv) m varía de 0 a 50; (v) n es un número entero comprendido entre 1 y 60; (vi) p es un número entero comprendido entre 2 y 6; (vii) q es un número entero comprendido entre 1 y 5; y (viii) r es un número entero comprendido entre 2 y 10; y (b) al menos dos grupos, por molécula, que tienen la fórmula (II):

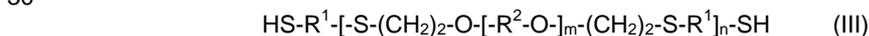


en la que R³, R⁴, y R⁵ se seleccionan independientemente de entre un grupo n-alquilo C₁₋₆, un grupo alquilo C₁₋₆ ramificado, un grupo n-alquilo C₁₋₆ sustituido, y un grupo fenilo son cada uno independientemente un grupo
 5 seleccionado de entre un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo fenilo, y un grupo cloroalquilo C₁₋₆. En determinadas realizaciones, cada uno de R³, R⁴, y R⁵ se seleccionan independientemente de entre un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo fenilo, y un grupo cloroalquilo C₁₋₆. En determinadas realizaciones de fórmula (II), cada uno de R³, R⁴, y R⁵ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁₋₆, y en determinadas realizaciones, de entre alquilo C₁₋₃. En determinadas realizaciones de fórmula (II), cada uno de R³, R⁴, y R⁵ es el mismo y es metilo, en determinadas
 10 realizaciones, es etilo, y en determinadas realizaciones, es propilo. En determinadas realizaciones de fórmula (II), cada uno de R³, R⁴, y R⁵ se selecciona independientemente de entre etilo, metilo y propilo; y en determinadas realizaciones, de entre etilo y metilo. En determinadas realizaciones de fórmula (II), el sustituyente se selecciona de entre halógeno, -OH y -NH₂.

15 En determinadas realizaciones de R¹ y/o R², un grupo heterocíclico es un grupo heterocíclico de 5 miembros o un grupo heterocíclico de 6 miembros que contiene uno o más heteroátomos seleccionados de entre O, -S- y -NR- en el que R se selecciona de entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃.

Se pueden usar diversos métodos para preparar dichos politioéteres. En determinadas realizaciones, un politioéter con funcionalidad sililo se puede preparar haciendo reaccionar un politioéter con funcionalidad tiol con un halosilano.
 20 Ejemplos de politioéteres con funcionalidad tiol adecuados y los métodos para su producción, que son adecuados para su uso en los métodos divulgados en el presente documento, se describen en la patente de los EE.UU. n.º 6.172.179 de la col. 2, línea 29 a la col. 4, línea 22; de la col. 6, línea 39 a la col. 10, línea 50; y de la col. 11, línea 65 a la col. 12, línea 22. Dichos politioéteres con funcionalidad tiol pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos terminales, o polifuncionales, es decir, polímeros ramificados que tienen tres o más grupos
 25 terminales. Los politioéteres con funcionalidad tiol adecuados están disponibles en el mercado como PERMAPOL P3.1E en PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

En determinadas realizaciones, los politioéteres con funcionalidad tiol incluyen aquellos de fórmula (III):



en la que R¹, R², m y n son como se definen en la fórmula (I).

35 Los politioéteres con funcionalidad tiol adecuados pueden producirse haciendo reaccionar un éter divinílico o mezclas de éteres divinílicos con un exceso de ditiol o una mezcla de ditioles. Por ejemplo, los ditioles adecuados para su uso en la preparación de dichos politioéteres con funcionalidad tiol incluyen aquellos que tienen la fórmula (IV):



en la que R⁷ en la fórmula (IV) indica un grupo n-alquilenilo C₂₋₁₀; un grupo alquilenilo C₂₋₆ ramificado, que puede tener uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo, y/o grupos alcoxi; un grupo cicloalquilenilo C₆₋₈; un grupo alquilocicloalquilenilo C₆₋₁₀; un grupo -[(CH₂)_p-X]_q-(CH₂)_r, o un grupo -[(CH₂)_p-X]_q-(CH₂)_r en los que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, en la que p es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 10, y X incluye un heteroátomo, tal como O, S u otro radical heteroatómico bivalente; un grupo amina secundario o terciario, es decir, NR-, en el que R se selecciona de entre hidrógeno y metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En determinadas realizaciones, X se selecciona de entre O y S, y por lo tanto, R⁷ en la fórmula (IV) es -[(CH₂)_p-O]_q-(CH₂)_r o -[(CH₂)_p-S]_q-(CH₂)_r. En determinadas realizaciones, p y r son iguales, tales como cuando p y r son
 45 ambos dos.

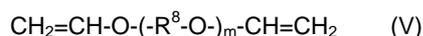
Ejemplos de ditioles adecuados incluyen, por ejemplo, 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentendimercaptano, etilciclohexiditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro, 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 de entre un grupo alquilo inferior (p. ej., C₁₋₆), un grupo alcoxi inferior y un grupo hidroxilo. Los grupos colgantes alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, alquilo lineal C₁₋₆, alquilo C₃₋₆ ramificado, ciclopentilo y
 60

ciclohexilo.

Otros ejemplos de ditiolos adecuados incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (en la fórmula (IV), R^7 es $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-X-}]_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que p es 2, r es 2, q es 1, X es S); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la fórmula (IV), R^7 es $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-X-}]_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que p es 2, q es 2, r es 2, X es O); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la fórmula (IV), R^7 es $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-X-}]_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que p es 2, r es 2, q es 1, 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 HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH₂CH₂-SH, HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH₂-SH y DMDS sustituido con dimetilo, tal como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH(CH₃)CH₂-SH y HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH(CH₃)-SH.

Si se desea, pueden emplearse dos o más ditiolos diferentes de fórmula (IV).

Los éteres divinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, éteres divinílicos que tiene la fórmula (V):



en la que R^8 en la fórmula (V) se selecciona de entre un grupo n-alquileo C₂₋₆, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀ y $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-O-}]_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que p es un número entero comprendido entre 2 y 6, q es un número entero comprendido entre 1 y 5 y r es un número entero comprendido entre 2 y 10. En determinadas realizaciones de un éter divinílico de fórmula (V), R^8 es un grupo n-alquileo C₂₋₆, un grupo alquileo ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, y en determinadas realizaciones, $-[(\text{-CH}_2\text{-})_p\text{-O-}]_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$.

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

Ejemplos de éteres divinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, diviniléter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R^8 en la fórmula (V) es etileno y m es 1), butanodiol diviniléter (BD-DVE) (R^8 en la fórmula (V) es butileno y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R^8 en la fórmula (V) es hexileno y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R^8 en la fórmula (V) es etileno y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R^8 en la fórmula (V) es etileno y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R^8 en la fórmula (V) es etileno y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter; monómeros de trivinil éter, tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de éter tetrafuncionales, tales como pentaeritritol tetraiviniléter; y combinaciones de dos o más de dichos monómeros de éter polivinílico. Un éter polivinílico puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados de entre los grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

En determinadas realizaciones, los éteres de divinilo en los que R^8 en la fórmula (V) es alquileo ramificado C₂₋₆ se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto polihidroxilado con acetileno. Ejemplos de éteres divinílicos de este tipo incluyen compuestos en los que R^8 en la fórmula (V) es un grupo metileno sustituido con alquilo tal como -CH(CH₃)- (por ejemplo mezclas de PLURIOL® tales como éter divinílico PLURIOL® E-200 (BASF Corp., Parsippany, NJ), para los que R^8 en la fórmula (V) es etileno y m es 3,8) o un etileno sustituido con alquilo (por ejemplo -CH₂CH(CH₃)- tales como mezclas poliméricas de "DPE" que incluyen DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products, Wayne, NJ)).

Otros éteres divinílicos útiles incluyen compuestos en los que R^8 en la fórmula (V) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialquileo, tales como aquellos que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

Se pueden usar dos o más tipos de monómeros de éter polivinílico de fórmula (V). Por lo tanto, en determinadas realizaciones, dos politioles de fórmula (IV) y un monómero de éter polivinílico de fórmula (V), un politiol de fórmula (IV) y dos monómeros de éter polivinílico de fórmula (V), dos politioles de fórmula (IV) y dos monómeros de éter polivinílico de fórmula (V) y más de dos compuestos de una o ambas fórmulas, se pueden usar para producir varios politioéteres con funcionalidad tiol.

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 funcionalidad tiol, y, en determinadas realizaciones, de 30 a menos de 50 por ciento en moles.

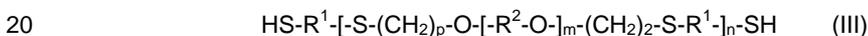
En determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, las cantidades relativas de ditiolos y éteres divinílicos se seleccionan para producir grupos terminales tiol. Por lo tanto, un ditiol que tiene la fórmula (IV) o una mezcla de al menos dos ditiolos diferentes que tienen la fórmula (IV), se hacen reaccionar con un éter divinílico

que tiene la fórmula (V) o una mezcla de al menos dos éteres divinílicos diferentes que tienen la fórmula (V) en cantidades relativas tales que la relación molar de grupos tiol a grupos vinilo es mayor que 1:1, tal como de 1,1 a 2,0:1,0.

- 5 La reacción entre compuestos de fórmula (IV) y fórmula (V) se puede catalizar mediante un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, azocompuestos, por ejemplo azobisisobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno. La reacción también puede efectuarse por irradiación con luz ultravioleta con o sin un resto de fotoiniciación catiónica. Los métodos de catálisis iónica, que usan bases orgánicas o inorgánicas, por ejemplo, trietilamina, también producen materiales útiles.

Los politioéteres con funcionalidad tiol adecuados para su uso en la preparación de los politioéteres con funcionalidad sililo proporcionados por la presente divulgación pueden prepararse combinando al menos un compuesto de fórmula (IV) y al menos un compuesto de fórmula (V) seguido de la adición de un catalizador adecuado, y llevando a cabo la reacción a una temperatura de 30 °C a 120 °C, tal como de 70 °C a 90 °C, durante un tiempo de 2 a 24 horas, tal como de 2 a 6 horas.

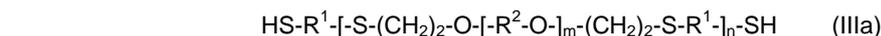
En determinadas realizaciones, un politioéter con funcionalidad tiol tiene la estructura de fórmula (III):



en la que cada R¹ en la fórmula (III) indica independientemente un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀, un grupo heterocíclico, un grupo -[(CH₂)_p-X]_q-(CH₂)_r-, y un grupo -[(CH₂)_p-X]_q-(CH₂)_r- en los que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, en la que p es un número entero comprendido entre 2 y 6, q es un número entero comprendido entre 1 y 5, r es un número entero comprendido entre 2 y 10, y X indica O, -S- o -NHR-, en la que R indica H o un grupo metilo; cada R² en la fórmula (III) indica independientemente metileno, un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, un grupo alquileo C₂₋₆ ramificado, un grupo cicloalquileo C₆₋₈, un alquilcicloalquileo C₆₋₁₄, un grupo heterocíclico,

30 o un -[(CH₂)_p-O]_q-(CH₂)_r-, en la que p es un número entero comprendido entre 2 y 6, q es un número entero comprendido entre 1 y 5, r es un número entero comprendido entre 2 y 10, y X se selecciona de entre O, S y -NHR-, en la que R indica H o un grupo metilo; m en la fórmula (III) es un número racional que tiene un valor comprendido entre 0 y 50; n en la fórmula (III) es un número entero comprendido entre 1 y 60; y p en la fórmula (III) es un número entero comprendido entre 2 y 6.

35 Por lo tanto, en determinadas realizaciones, un politioéter con funcionalidad tiol usado para preparar politioéteres proporcionado por la presente divulgación tiene la estructura de fórmula (IIIa):



en la que R¹, R², m y n son como se han descrito anteriormente con referencia a la fórmula (III). En determinadas realizaciones, R¹ en la fórmula (IIIa) es -[(CH₂)_p-X]_q-(CH₂)_r-, en la que p es 2, X es O, q es 2, r es 2, R² es etileno, m es 2 y n es 9.

45 Como se divulga en el presente documento, los politioéteres con funcionalidad tiol adecuados para su uso en la preparación de los politioéteres proporcionados por la presente divulgación también pueden ser polifuncionales, es decir, pueden tener una funcionalidad media de más de 2,0. Los politioéteres polifuncionales con funcionalidad tiol adecuados incluyen, por ejemplo, los que tienen la estructura (VI):



en la que: (i) indica una estructura de fórmula (I), (ii) B indica un resto z-valente de un agente polifuncional; y (iii) z tiene un valor medio 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 entre 3 y 6.

55 Los agentes polifuncionales adecuados para su uso en la preparación de dichos polímeros polifuncionales con funcionalidad tiol incluyen agentes trifuncionales, es decir, compuestos en los que z es 3. Los agentes trifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, trietil cianurato (TAC), 1,2,3-propanotriol, tritioles que contienen isocianurato y combinaciones de los mismos, como se divulga en la publicación de los EE.UU. n.º 2010/0010133 en los párrafos [0102]-[0105]

65 Como resultado, los politioéteres con funcionalidad tiol adecuados para su uso en las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación pueden tener un amplio intervalo de funcionalidad media. Por ejemplo, los agentes trifuncionales 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 polifuncionales tetrafuncionales o de funcionalidad más alta. La funcionalidad también puede verse afectada por factores tales como la estequiometría,

como entenderán los expertos en la técnica.

Los politioéteres con funcionalidad tiol proporcionados por la presente divulgación que tienen una funcionalidad mayor que 2,0 se pueden preparar de una manera similar a los politioéteres con funcionalidad tiol difuncionales descritos en el presente documento. En determinadas realizaciones, dichos politioéteres se pueden preparar combinando (i) uno o más ditioles descritos en el presente documento, con (ii) uno o más éteres divinílicos descritos en el presente documento, y (iii) uno o más agentes polifuncionales. La mezcla puede entonces hacerse reaccionar, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado como se describe en el presente documento, para proporcionar un politioéter con funcionalidad tiol que tiene una funcionalidad mayor que 2,0.

En determinadas realizaciones, los politioéteres con funcionalidad tiol usados para preparar politioéteres proporcionados por la presente divulgación están esencialmente libres, o libres, de enlaces sulfona, éster y/o disulfuro. Como se usa en el presente documento, "esencialmente libre de enlaces sulfona, éster y/o disulfuro" significa que menos del 2 por ciento en moles de los enlaces en el polímero con funcionalidad tiol son enlaces sulfona, éster y/o disulfuro. Como resultado, en determinadas realizaciones, los politioéteres con funcionalidad sililo resultantes también están esencialmente libres, o libres, de enlaces sulfona, éster y/o disulfuro.

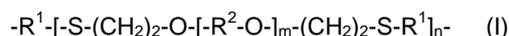
Los politioéteres con funcionalidad sililo proporcionados por la presente divulgación pueden prepararse haciendo reaccionar cualquiera de los politioéteres con funcionalidad tiol divulgados en el presente documento con un halosilano expresado por la fórmula general $(R^3)(R^4)R^5SiX$, en la que X representa un átomo de halógeno tal como Cl, Br o I, y R^3 , R^4 , y R^5 se seleccionan cada uno independientemente de entre un grupo n-alquilo C_{1-6} , un grupo alquilo C_{1-6} ramificado, un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido, y un grupo fenilo.

Ejemplos de halosilanos adecuados incluyen trimetilclorosilano, trietilclorosilano, tripropilclorosilano, tributilclorosilano, trimetilbromosilano, trietilbromosilano, triisopropilbromosilano, tributilbromosilano, trimetilyodosilano, trietilyodosilano, tripropilyodosilano, tributilyodosilano, trimetilfluorosilano, trietilfluorosilano, tripropilfluorosilano, tributilfluorosilano, dimetilfenilclorosilano, clorometildimetilclorosilano, y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

En determinadas realizaciones, un halosilano se puede hacer reaccionar con un politioéter con funcionalidad tiol en una cantidad suficiente para proporcionar un politioéter con funcionalidad sililo que comprende al menos dos grupos que tienen la fórmula (II). En determinadas realizaciones, la relación molar de halosilanos a grupos tiol es al menos 1:1, tal como de 1,05 a 2,5:1, de 1,05 a 2,0:1, de 1,5 a 3,0:1, de 2 a 3,5:1, y en determinadas realizaciones, de 2,5 a 3,5:1.

Los politioéteres proporcionados por la presente divulgación se preparan combinando uno o más politioéteres con funcionalidad tiol y uno o más halosilanos, opcionalmente en presencia de un disolvente, tal como tolueno, y/o un agente para neutralizar la reacción de ácido de halógeno mediante un producto (tal como una alquilamina terciaria, incluidas aquellas de acuerdo con la fórmula R_3N , en la que cada R puede ser igual o diferente y es un alquilo C_{1-6}), y llevar a cabo la reacción a una temperatura de 25 °C a 120°C durante un tiempo de 2 a 24 horas. En determinadas realizaciones, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de 70 °C a 90 °C durante un tiempo de 2 a 6 horas. Los ejemplos en el presente documento son ilustrativos de métodos adecuados para llevar a cabo esta reacción.

Como resultado, determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se refieren a métodos para preparar un politioéter con funcionalidad sililo que comprende hacer reaccionar un politioéter con funcionalidad tiol con un halosilano. En estos métodos, un politioéter con funcionalidad tiol comprende una estructura que tiene la fórmula (I):



en la que (i) cada R^1 se selecciona independientemente de entre un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} , un grupo heterocíclico, un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-[(CH_2)_r-]$, y un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-[(CH_2)_r-]$ en los que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo; (ii) cada R^2 se selecciona independientemente de entre un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-14} , un grupo heterocíclico y un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$; (iii) cada X se selecciona independientemente de entre O, S y un grupo $-NR^6-$, en el que R^6 se selecciona de entre H y un grupo metilo; (iv) m varía de 0 a 50; (v) n es un número entero comprendido entre 1 y 60; (vi) p es un número entero comprendido entre 2 y 6; (vii) q es un número entero comprendido entre 1 y 5; y (viii) r es un número entero comprendido entre 2 y 10.

Además, el halosilano se expresa mediante la fórmula general $(R^3)(R^4)R^5SiX$, en la que X representa un átomo de halógeno tal como Cl, Br o I, y R^3 , R^4 , y R^5 son cada uno independientemente un grupo seleccionado de entre un grupo n-alquilo C_{1-6} , un grupo alquilo C_{1-6} ramificado, un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido, y un grupo fenilo. En determinadas realizaciones de fórmula $(R^3)(R^4)R^5SiX$, cada uno de R^3 , R^4 , y R^5 es el mismo y es metilo, en determinadas realizaciones, es etilo, y en determinadas realizaciones, es propilo. En determinadas realizaciones de

fórmula $(R^3)(R^4)R^5SiX$, cada uno de R^3 , R^4 , y R^5 se selecciona independientemente de entre etilo, metilo y propilo; y en determinadas realizaciones, de entre etilo y metilo. En determinadas realizaciones de fórmula $(R^3)(R^4)R^5SiX$, X es Cl, en determinadas realizaciones, Br, y en determinadas realizaciones, I.

- 5 Los politioéteres con funcionalidad sililo proporcionados por la presente divulgación son útiles en composiciones, tales como recubrimientos y composiciones selladoras, que incluyen aquellas que pueden emplearse como selladores aeroespaciales y como revestimientos para depósitos de combustible. Como resultado, determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se refieren a composiciones, tales como composiciones de una parte, que incluyen un politioéter con funcionalidad sililo y un agente de curado. En estas composiciones de una parte, un politioéter con funcionalidad sililo y un agente de curado, opcionalmente en combinación con otros componentes de la composición, se combinan y envasan en un único recipiente sellado con humedad para evitar sustancialmente el curado antes de su uso. Las composiciones son estables en condiciones sustancialmente libres de humedad y a temperatura ambiente. Como se usa en el presente documento, "libre de humedad" y "sustancialmente libre de humedad" significa que, aunque una composición pueda contener algo de humedad, la cantidad de humedad no es suficiente para efectuar sustancialmente el curado de la composición. Cuando una composición se expone a humedad suficiente, el curado de la composición se promueve para formar un sellador útil en muchas aplicaciones, incluyendo, por ejemplo, aplicaciones aeroespaciales y similares.

20 En determinadas realizaciones, dichas composiciones pueden comprender otros polímeros con funcionalidad sililo además de los politioéteres con funcionalidad sililo descritos anteriormente. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender un polisulfuro con funcionalidad sililo, tal como, por ejemplo, un polisulfuro con funcionalidad sililo procedente de un polisulfuro del tipo descrito en la patente de los EE.UU. n.º 7.786.226 en la col. 1, línea 57 a la col. 2, línea 18. En determinadas realizaciones, dichas composiciones pueden comprender además un polímero con funcionalidad sililo procedente de un polímero polisulfuro con funcionalidad mercaptano de fórmula $HS(RSS)_nRSH$, en la que R es $-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$ y n es tal que el peso molecular del polímero es de 1.000 a 4.000, tal como de 1.000 a 2.500, tal como se describe en la patente de los EE.UU. n.º 4.623.711 en la col. 4, línea 18 a la col. 8, línea 35. Dichos polímeros con funcionalidad tiol se pueden preparar con funcionalidad sililo por reacción con un halosilano, como se describe en el presente documento con respecto a los politioéteres con funcionalidad sililo.

30 En determinadas realizaciones, los politioéteres con funcionalidad sililo proporcionados por la presente divulgación pueden estar presentes en una composición en una cantidad de 30 a 90 por ciento en peso, tal como de 40 a 80 por ciento en peso, o, en determinadas realizaciones, de 45 a 75 por ciento en peso, basado en el peso total de todos los componentes no volátiles de la composición.

35 Los agentes de curado útiles en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen, por ejemplo, resinas de poliepóxido tales como hidantoína diepóxido, diglicidil éter de bisfenol-A, diglicidil éter de bisfenol-F, epóxidos de tipo Novolak y cualquiera de las resinas fenólicas e insaturadas epoxidizadas.

40 En determinadas realizaciones, una composición contiene del 90 % al 150 % de la cantidad estequiométrica, tal como del 95 % al 125 % de la cantidad estequiométrica, del(de los) agente(s) de curado.

45 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son curables por exposición al aire ambiente. Tras la exposición a la humedad en el aire, el grupo sililo de fórmula (II) se hidroliza y, por lo tanto, se convierte en un grupo tiol. Los grupos tiol resultantes pueden curarse en presencia de un agente de curado.

50 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden una carga. Ejemplos de cargas adecuadas incluyen negro de carbón, carbonato de calcio, sílice, polvos de polímeros y una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, una o más cargas están presentes en una composición en una cantidad comprendida entre 5 % y 60 % en peso, entre 10 % y 60 % en peso, entre 20 % y 60 % en peso, y en determinadas realizaciones, entre 30 % y 60 % en peso, basado en el peso total de la composición.

55 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga ligera. Como se usa en el presente documento, el término "ligero" cuando se usa con referencia a dichas partículas significa que las partículas tienen un peso específico de no más de 0,7, en determinadas realizaciones no más de 0,25, y en determinadas realizaciones, no más de 0,1. Las partículas de carga ligera adecuadas a menudo pertenecen a dos categorías: microesferas y partículas amorfas. El peso específico de las microesferas puede variar de 0,1 a 0,7 e incluyen, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliácridatos 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[®]), W. R. Grace & Co.). 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[®]), Pluess-Stauffer International), microesferas de silicato de aluminio que tienen un peso específico de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,7 (Z -LIGHT[®]), y microesferas de copolímero de polivinilideno recubiertas con carbonato de calcio que tienen un peso específico de 0,13 (DUALITE 6001AE[®], Pierce & Stevens Corp.). En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen

partículas de carga ligera que comprenden una superficie exterior recubierta de un recubrimiento delgado, tal como los descritos en la Publicación de los EE.UU. n.º 2010/0041839 en los párrafos [0016]-[0052].

5 Una composición también puede incluir cualquier número de aditivos según se desee. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen plastificantes, pigmentos, tensioactivos, promotores de la adherencia, agentes tixotrópicos, retardadores de fuego, agentes de enmascaramiento y aceleradores (tales como aminas, incluidas las de 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano), y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Cuando se usan, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad comprendida, por ejemplo, entre aproximadamente 0 % y 60 % en peso. En determinadas realizaciones, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad
10 comprendida entre aproximadamente 25 % y 60 % en peso.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un óxido básico. De hecho, se ha descubierto que dichos compuestos son particularmente deseables en las composiciones descritas en el presente documento porque actúan como agentes deshidratantes, evitando así el curado prematuro de la composición, pero cuando se desea el curado, la base que se genera actúa como un catalizador de curado en las composiciones descritas en el presente documento. Como resultado, se ha descubierto que es posible usar menos acelerador de curado, tal como una amina, en composiciones proporcionadas por la presente divulgación, que pueden prolongar adicionalmente la vida útil de las composiciones. Ejemplos de óxidos básicos que son adecuados para su uso en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de bario, o una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones de composiciones proporcionadas por la presente divulgación, un óxido básico está presente en una cantidad de 0,1 al 10 por ciento en peso, tal como de 1 a 10, o, en determinadas realizaciones, de 5 al 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

25 Como resultado, determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se refieren a composiciones que comprenden: (a) un politioéter con funcionalidad sililo como se describe anteriormente; (b) un poliepóxido, tal como cualquiera de los poliepóxidos divulgados en el presente documento; y (c) un óxido básico.

30 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación proporcionan un sellador curado que tiene una resistencia a la cizalla de solapado de > 1,38 MPa (200 psi), tal como al menos 1,52 MPa (220 psi), o, en determinadas realizaciones, al menos 1,72 MPa (250 psi), cuando se mide de acuerdo con el párrafo 7.8 de AS 5127/1.

35 En determinadas realizaciones, para el almacenamiento y el transporte, los componentes de la composición, que incluyen un politioéter con funcionalidad sililo y un agente de curado, se combinan en un recipiente y se sellan de la humedad. Mientras esté sellada de la humedad en el recipiente, la composición es estable y permanece sustancialmente sin curar durante un período de tiempo prolongado.

40 Los siguientes ejemplos ilustran determinadas realizaciones de la invención, que no deben considerarse limitantes de la invención en cuanto a sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como a lo largo de la memoria descriptiva, son en peso, a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

45 Síntesis del polímero politioéter con funcionalidad sililo

Se añadieron 1402,00 g de PERMAPOL P3.1E (un polímero de politioéter terminado en mercaptano, disponible en PRC-Desoto International Inc., Sylmar, CA), 511,85 ml de tolueno y 152,35 g de trietilamina a un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 2 litros, equipado con un termopar y un embudo de adición. La mezcla de reacción se agitó durante aproximadamente 30 minutos. Se añadieron 166,86 g de trietilclorosilano a un embudo de adición y se añadieron lentamente a la mezcla de reacción gota a gota a temperatura ambiente durante el transcurso de 30 minutos, mientras se mantenía la temperatura por debajo de 30 °C. Después de completar la adición de trietilclorosilano, la reacción se agitó durante 2-16 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se diluyó con tolueno, se filtró sobre un embudo fritado de 40-60 micrómetros y se almacenó en un recipiente a prueba de
55 humedad.

Ejemplo 2

60 Composición de la formulación selladora curable por humedad

Se preparó una composición selladora curable por humedad combinando los componentes de acuerdo con la tabla 1. Primero se mezclaron 100 g del polímero de politioéter con funcionalidad sililo del ejemplo 1 con 3,30 g de T-3917, 3,00 g de T-3920 y 0,75 g de T-3921 (PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA). A continuación, se añadieron a la mezcla 10,00 g de óxido de calcio, 7,25 g de sílice y 5,25 g de negro de carbón y se mezclaron minuciosamente. A continuación, se añadieron 17,06 g de resina epoxi (DEN 431, Dow Chemical) y 1,25 g de Silquest® A-187 a la mezcla y se mezclaron minuciosamente. Por último, la mezcla se desgasificó al vacío durante 15 minutos.

Las muestras de cizalla de solapado se prepararon de acuerdo con el párrafo 7.8 de AS5127/1. Las muestras se curaron durante 14 días a 24 °C (75 °F)/50 % de humedad relativa. Los valores de cizalla de solapado se presentan en la tabla 4.

5

Tabla 1

Composición	Peso, gramos
Politioéter con funcionalidad sililo del ejemplo 1	100
Resina epoxi	17,06
T-3917	3,3
T-3920	3
T-3921	0,75
Óxido de calcio	10
Sílice	7,25
Negro de carbón	5,25
Silquest® A-187	1,25

Ejemplo comparativo 3

10 Síntesis del polímero polisulfuro con funcionalidad sililo

Se preparó un polímero de polisulfuro con funcionalidad sililo de acuerdo con la patente de los EE.UU. n.º 4.902.736. Se añadieron 118,00 g de polímero de polisulfuro (Thioplast G-1, disponible en Akzo Nobel), 64,38 ml de tolueno y 13,04 g de trietilamina a un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml, equipado con un termopar y un embudo de adición. La mezcla de reacción se agitó durante aproximadamente 30 minutos. Se añadieron 13,99 g de trietilclorosilano a un embudo de adición y se añadieron lentamente a la mezcla de reacción, gota a gota, a temperatura ambiente, durante el transcurso de 30 minutos, mientras se mantenía la temperatura por debajo de 30 °C. Después de completar la adición de trietilclorosilano, la reacción se dejó en agitación durante 2-16 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se diluyó con tolueno, se filtró sobre un embudo fritado de 40-60 micrómetros y se almacenó en un recipiente a prueba de humedad.

15

20

Ejemplo comparativo 4

Composición de la formulación selladora curable por humedad

25

Se preparó una composición selladora curable por humedad combinando los componentes de acuerdo con la tabla 2. Primero se mezclaron 100 g del polímero de polisulfuro con funcionalidad sililo del ejemplo comparativo 3 con 3,30 g de T-3917, 3,00 g de T-3920 y 0,75 g. de T-3921 (PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA). A continuación, se añadieron a la mezcla 10,00 g de óxido de calcio, 7,25 g de sílice y 5,25 g de negro de carbón y se mezclaron minuciosamente. A continuación, se añadieron 17,06 g de resina epoxi (DEN 431, disponible en Dow Chemical) y 1,25 g de Silquest® A-187 a la mezcla y se mezclaron minuciosamente. Por último, la mezcla se desgasificó al vacío durante 15 minutos.

30

Las muestras de cizalla de solapado se prepararon de acuerdo con el párrafo 7.8 de AS5127/1. Las muestras se dejaron curar durante 14 días a 24 °C (75 °F)/50 % de humedad relativa. Los valores de cizalla de solapado se presentan en la tabla 4.

35

Tabla 2

Composición	Peso, gramos
Polisulfuro con funcionalidad sililo del ejemplo 3	100
Resina epoxi	17,06
T-3917	3,3
T-3920	3
T-3921	0,75
Óxido de calcio	10
Sílice	7,25
Negro de carbón	5,25
Silquest® A-187	1,25

40 Ejemplo comparativo 5

Composición selladora comparativa

Se preparó una composición combinando los componentes de acuerdo con la tabla 3. Primero se mezclaron 100 g de polisulfuro con funcionalidad sililo (STP-2000, Toray Fine Chemicals, Japón) con 3,75 g de plastificante, 3,30 g de

45

ES 2 712 153 T3

5 T-3917, 3,00 g de T-3920, 0,75 g de T-3921 y 0,15 g de T-5143 (PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA). A continuación, se añadieron a la mezcla 8,00 g de óxido de calcio, 7,20 g de sílice y 2,24 g de negro de carbón y se mezclaron minuciosamente. A continuación, se añadieron 17,06 g de resina epoxi (DEN 431, Dow Chemical) y 1,26 g de Silquest® A-187 a la mezcla y se mezclaron minuciosamente. Por último, la mezcla se desgasificó al vacío durante 15 minutos.

10 Las muestras de cizalla de solapado se prepararon de acuerdo con el párrafo 7.8 de AS5127/1. Las muestras se dejaron curar durante 14 días a 24 °C (75 °F)/50 % de humedad relativa. Los valores de cizalla de solapado fueron presentados en la tabla 4.

Tabla 3

Composición	Peso, gramos
Polisulfuro con funcionalidad sililo STP-2000	100
Plastificante	3,75
Resina epoxi	17,06
T-3917	3,3
T-3920	3
T-3921	0,75
T-5143	0,15
Óxido de calcio	8,00
Sílice	7,20
Negro de carbón	2,24
Silquest® A-187	1,26

Resultados

Tabla 4

Composición selladora	Cizalla de solapado, MPa (psi)
Ejemplo 2	1,9 (276)
Ejemplo comparativo 4	1,5 (219)
Ejemplo comparativo 5	0,7 (108)

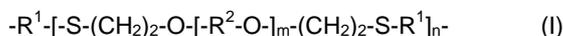
15 Los expertos en la técnica apreciarán que podrían realizarse cambios en las realizaciones descritas en el presente documento sin apartarse del amplio concepto inventivo de la misma. Se entiende, por lo tanto, que la presente invención no se limita a las realizaciones particulares divulgadas, sino que se pretende que abarque las modificaciones que se encuentran dentro del principio y el alcance de la invención, según se define por las reivindicaciones adjuntas.

20

REIVINDICACIONES

1. Un politioéter que comprende:

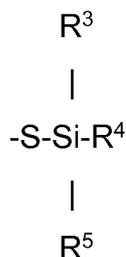
5 (a) una cadena principal que comprende una estructura que tiene la fórmula (I):



en la que:

- 10 (i) cada R^1 se selecciona independientemente de entre un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} , un grupo heterocíclico, un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ y un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ en los que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo;
- 15 (ii) cada R^2 se selecciona independientemente de entre un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilocicloalquileo C_{6-14} , un grupo heterocíclico y un grupo $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$;
- (iii) cada X se selecciona independientemente de entre O, S y un grupo $-NR^6-$, en el que R^6 se selecciona de entre H y un grupo metilo;
- 20 (iv) m varía de 0 a 50;
- (v) n es un número entero comprendido entre 1 y 60;
- (vi) p es un número entero comprendido entre 2 y 6;
- (vii) q es un número entero comprendido entre 1 y 5; y
- (viii) r es un número entero comprendido entre 2 y 10; y

25 (b) al menos dos grupos, por molécula, que tienen la fórmula:



30 en la que R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan cada uno independientemente de entre un grupo n-alquilo C_{1-6} , un grupo alquilo C_{1-6} ramificado, un grupo n-alquilo C_{1-6} sustituido y un grupo fenilo.

2. El politioéter de la reivindicación 1, en el que el politioéter está esencialmente libre de enlaces sulfona, éster y/o disulfuro.

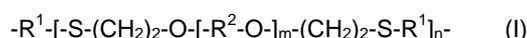
35 3. Una composición que comprende un politioéter de la reivindicación 1 y un agente de curado.

4. La composición de la reivindicación 3, en la que el agente de curado comprende un poliepóxido y la composición opcionalmente comprende además un óxido básico, en donde el óxido básico se selecciona preferentemente de entre óxido de calcio, óxido de bario, óxido de magnesio y una combinación de cualquiera de los anteriores.

5. La composición de la reivindicación 3, que comprende:

45 (a) un polímero con funcionalidad sililo, en donde el polímero con funcionalidad sililo comprende un politioéter que comprende:

(i) una cadena principal que comprende una estructura de fórmula (I):



50 en la que:

R^1 es $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, en la que,

- 55 X es O;
p es un número entero comprendido entre 2 y 6;
q es un número entero comprendido entre 1 y 5; y

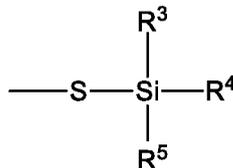
r es un número entero comprendido entre 2 y 10;

cada R² es un grupo n-alcanodiilo C₂₋₁₀;

m es un número entero de 1 a 4; y

n es un número entero comprendido entre 1 y 60;

(ii) al menos dos grupos, por molécula, que tienen la fórmula:



en la que R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre un grupo n-alquilo C₁₋₆, un grupo alquilo C₁₋₆ ramificado, un grupo n-alquilo C₁₋₆ sustituido y un grupo fenilo; y

(b) un poliepóxido, en donde el poliepóxido se selecciona de entre hidantoína diepóxido, diglicidil éter de bisfenol-A, diglicidil éter de bisfenol-F, epóxidos de tipo novolac, una resina insaturada epoxidada, una resina fenólica epoxidada y una combinación de cualquiera de los anteriores; y

(c) un óxido básico.

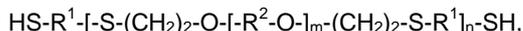
6. La composición de 5, en la que el óxido básico se selecciona de entre óxido de calcio, óxido de bario, óxido de magnesio y una combinación de cualquiera de los anteriores.

7. La composición de la reivindicación 3, formulada como un sellador.

8. Un método de preparación del politioéter de la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar un politioéter con funcionalidad tiol con un halosilano.

9. El método de la reivindicación 8, en el que

- el politioéter con funcionalidad tiol tiene una estructura de fórmula:



o

- el politioéter con funcionalidad tiol tiene la estructura:



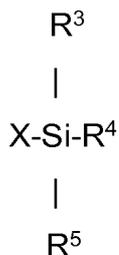
en la que:

(i) A indica una estructura de fórmula (I);

(ii) B indica un resto z-valente de un agente polifuncional; y

(iii) z tiene un valor medio de más de 2,0 o

- el halosilano se expresa mediante la fórmula general:



en la que:

X es un átomo de halógeno; y R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de entre un grupo n-alquilo C₁₋₆, un grupo alquilo C₁₋₆ ramificado, un grupo n-alquilo C₁₋₆ sustituido y un grupo fenilo.

10. El método de la reivindicación 8, en el que el politioéter con funcionalidad tiol comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden un éter divinílico y un ditiol.

11. El método de la reivindicación 10, en el que el ditiol tiene la estructura de fórmula:

5



en la que:

10 R^7 se selecciona de entre un grupo n-alquileo C_{2-10} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilcicloalquileo C_{6-10} , un grupo $\text{--[}(-\text{CH}_2\text{)}_p\text{-X]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ y un grupo $\text{--[}(-\text{CH}_2\text{)}_p\text{-X]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ en los que al menos una unidad $\text{-CH}_2\text{-}$ está sustituida con un grupo metilo, en donde:

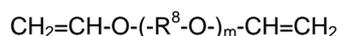
15 p es un número entero comprendido entre 2 y 6;
q es un número entero comprendido entre 1 y 5;
r es un número entero comprendido entre 2 y 10; y
X se selecciona de entre O y S.

20 12. El método de la reivindicación 11, en el que R^7 se selecciona de entre $\text{--[}(-\text{CH}_2\text{)}_p\text{-O]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ y $\text{--[}(-\text{CH}_2\text{)}_p\text{-S]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$.

13. El método de la reivindicación 12, en el que p y r son ambos dos.

14. El método de la reivindicación 10, en el que el éter divinílico tiene la fórmula:

25



en la que:

30 R^8 se selecciona de entre un grupo n-alquileo C_{2-6} , un grupo alquileo C_{2-6} ramificado, un grupo cicloalquileo C_{6-8} , un grupo alquilcicloalquileo C_{6-10} y un grupo $\text{--[}(-\text{CH}_2\text{)}_p\text{-O]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en donde:

35 p es un número entero comprendido entre 2 y 6;
q es un número entero comprendido entre 1 y 5;
y r es un número entero comprendido entre 2 y 10; y
m varía de 0 a 50.

15. Un método de preparación de una composición curable, que comprende combinar un poliepóxido y un politioéter preparados por el método de la reivindicación 8.