

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 554**

51 Int. Cl.:

C08G 75/12 (2006.01)

C09D 181/02 (2006.01)

C09J 181/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2012 PCT/US2012/029428**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2012 WO12129088**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2012 E 12710642 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2686369**

54 Título: **Polímeros multifuncionales que contienen azufre, composiciones de los mismos y métodos de uso**

30 Prioridad:

18.03.2011 US 201161453978 P
06.03.2012 US 201213413143

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HOBBS, STEPHEN J.;
MCCOLLUM, GREGORY J.;
CAI, JUEXIAO;
ITO, MARFI;
ANDERSON, LAWRENCE G. y
LIN, RENHE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 713 554 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros multifuncionales que contienen azufre, composiciones de los mismos y métodos de uso

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere a polímeros multifuncionales que contienen azufre, a las composiciones que comprenden polímeros multifuncionales que contienen azufre, y a métodos para utilizar polímeros multifuncionales que contienen azufre.

10

Antecedentes

Los polímeros que contienen azufre con extremos de tiol son conocidos por ser bien adecuados para su uso en varias aplicaciones tales como composiciones selladoras para industria aeroespacial, debido, en gran parte, a su resistencia a los combustibles. Otras propiedades deseables para composiciones selladores para industria aeroespacial incluyen flexibilidad a baja temperatura, tiempo de curado corto (el tiempo necesario para alcanzar una resistencia predeterminada), y resistencia a temperatura elevada, entre otras. Las composiciones selladoras presentan al menos parte de estas características y contienen polímeros que contienen azufre terminados en tiol que se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos con números 2.466.963, 4.366.307, 4.609.762, 5.225.472, 5.912.319, 5.959.071, 6.172.179, 6.232.401, 6.372.849, y 6.509.418. Los polisulfuros también se utilizan en aplicaciones de sellado en la industria aeroespacial donde proporcionan una elevada resistencia a la tracción, elevada resistencia a la cizalladura, resistencia térmica a temperatura elevada, y resistencia a combustibles, según se divulga, por ejemplo en patente de Estados Unidos n.º 7.638.162 y la publicación EE.UU. n.º 2005/0245695.

Los éteres de politiol que son líquidos a temperatura y presión ambiental y que tienen una excelente flexibilidad a baja temperatura y resistencia a los combustibles, tales como los divulgados en la patente de Estados Unidos N.º 6.172.179, son también útiles en las aplicaciones de la industria aeroespacial. Por ejemplo, los éteres de politiol que tienen grupos hidroxilo en los extremos preparados haciendo reaccionar un compuesto de hidroxilo con un aldehído se describen, en el documento GB 850.178, las patentes de Estados Unidos con números 3.290.382, 3.959.227 y 3.997.614. Los éteres de politiol difuncionales que tienen en los extremos, o están protegidos, con isocianato, también son conocidos y se divulgan, por ejemplo, en el documento GB 850.178, y en las patentes de Estados Unidos con números 3.290.382, 3.959.227, y 3.997.614. Los politioéteres difuncionales, es decir, lineales, sin embargo, a menudo se hinchan bajo exposición prolongada a combustible de hidrocarburo y otros lubricantes. Por otro lado, selladores fabricados usando politioéteres polifuncionales, pueden mostrar una buena resistencia, dureza y flexibilidad al combustible, pero a menudo con una adhesión y alargamiento comprometidos.

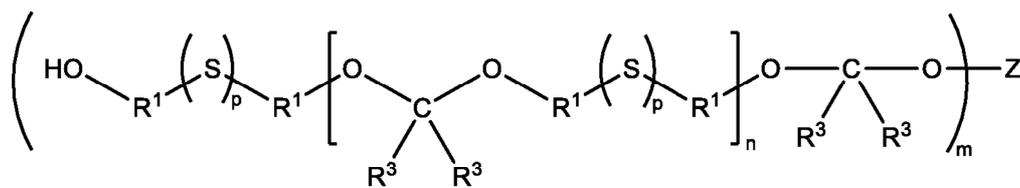
Es deseable proporcionar politioéteres polifuncionales que sea útiles como selladores resistentes al combustible y resistentes al agua con resistencia de tracción y alargamiento mejorados y sin comprometer la adhesión.

40 **Sumario**

Se proporcionan polímeros multifuncionales que contienen azufre que tienen propiedades mejoradas adecuados para aplicaciones de sellado para industria la aeroespacial.

En un primer aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre con extremos modificados que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden: (a) un diol que contiene azufre; (b) un poliol que contiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula de poliol; y (c) un reactivo se selecciona entre un aldehído, una cetona, y una combinación de los mismos.

En un segundo aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre que tienen la estructura de Fórmula (I):

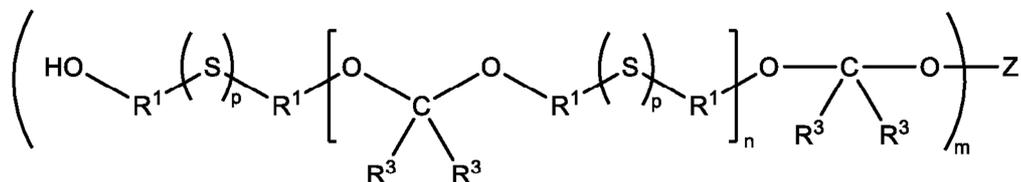


(I)

55 donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y

arilo C₆₋₁₂ sustituido; y Z representa el núcleo de un polioli precursor m-valente Z(OH)_m.

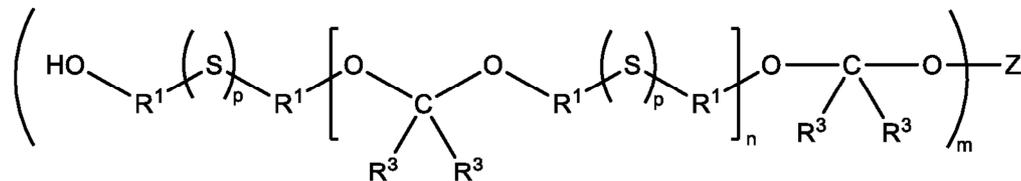
En un tercer aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre con extremos modificados que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden: (a) un polímero que contiene azufre de Fórmula (I):



(I)

donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y Z representa el núcleo de un polioli precursor m-valente Z(OH)_m. y (b) un compuesto que comprende un grupo en el extremo seleccionado entre un grupo vinilo, un grupo sililo, un grupo epoxi y un grupo isocianato; y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo del polímero de Fórmula (I).

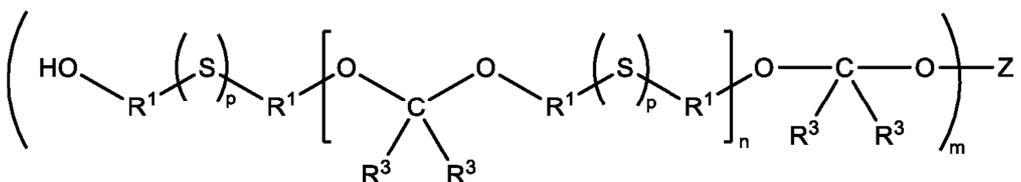
En un cuarto aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre con extremos aminados que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden (a) y (b), en donde: (a) comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden (i) y (ii), en donde: (i) comprende un polímero que contiene azufre de Fórmula (I):



(I)

donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y Z representa el núcleo de un polioli precursor m-valente Z(OH)_m. y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, un monoisocianato etilénicamente insaturado activado, y un tosilato; y (b) comprende un segundo compuesto que comprende un grupo amino y un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo isocianato, un grupo que es reactivo con un grupo etilénicamente insaturado, y un grupo que es reactivo con un tosilato.

En un quinto aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre con extremos tiol que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden (a) y (b), donde (a) comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden (i) y (ii), en donde: (i) comprende un polímero que contiene azufre de Fórmula (I):

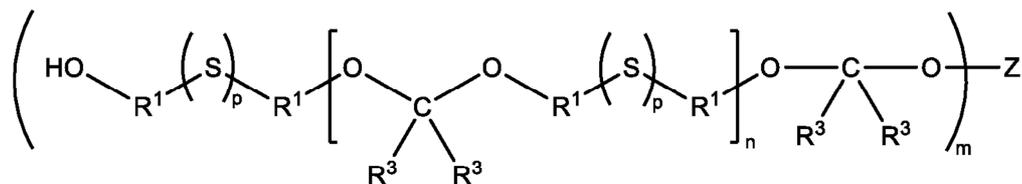


(I)

donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido,

cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y Z representa el núcleo de un poliol precursor m-valente Z(OH)_m. y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, tiourea, un monoisocianato etilénicamente insaturado, y un tosilato; y (b) comprende un mercaptoalcohol cuando (ii) comprende un diisocianato; un hidrosulfuro cuando (ii) comprende tiourea; un ditiol cuando (ii) comprende un monoisocianato etilénicamente insaturado; y un hidrosulfuro metálico cuando (ii) comprende un tosilato.

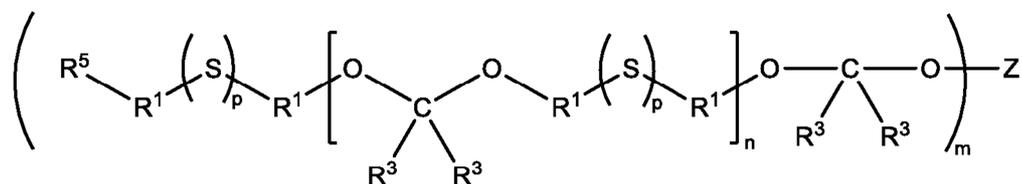
En un sexto aspecto de la presente divulgación, se proporcionan polímeros que contienen azufre con extremos modificados que comprenden los productos de reacción de reactivos que comprenden (a) y (b), en donde: (a) comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden (i) y (ii), donde (i) comprende un polímero que contiene azufre de Fórmula (I):



(I)

donde n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y Z representa el núcleo de un poliol precursor m-valente Z(OH)_m. y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, un monoisocianato etilénicamente insaturado, y un tosilato; y (b) comprende un segundo compuesto que contiene un grupo en el extremo seleccionado entre un grupo vinilo, un grupo sililo, y un grupo epoxi; y un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo isocianato, un grupo que es reactivo con un grupo etilénicamente insaturado, y un grupo que es reactivo con un tosilato.

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



(II)

donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; cada R⁵ es -OR⁵, en la que R⁵ se selecciona independientemente entre un grupo terminado en vinilo, un grupo terminado en sililo, un grupo terminado en amina, un grupo terminado en epoxi, un grupo terminado en tiol y un grupo terminado en isocianato; y Z representa el núcleo de un poliol precursor m-valente Z(OH)_m.

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

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

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

Descripción detallada

Definiciones

5 Se usa un guion ("-") que no está entre dos letras o símbolos para indicar un punto de unión para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, $-\text{CONH}_2$ está unido a otro resto a través de un átomo de carbono.

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

15 "Aldehído" se refiere a un compuesto de fórmula $\text{CH}(\text{O})\text{R}$ donde R es un hidrógeno o un grupo hidrocarburo tal como un grupo alquilo, como se define en el presente documento. En determinadas realizaciones, el aldehído es un aldehído C_{1-10} , aldehído C_{1-6} , aldehído C_{1-4} , aldehído C_{1-3} y, en determinadas realizaciones, aldehído C_{1-2} . En determinadas realizaciones, el aldehído es formaldehído. En determinadas realizaciones del aldehído, R se selecciona 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.

20 "Alcanodiilo" se refiere a un diradical de un grupo de hidrocarburo acíclico, ramificado o lineal, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C_{1-18}), de 1-14 átomos de carbono (C_{1-14}), de 1-6 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}). 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} . 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 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), hexano-1,6-diilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), heptano-1,7-diilo, octano-1,8-diilo, nonano-1,9-diilo, decano-1,10-diilo, dodecano-1,12-diilo y similares.

25 "Alcanoditiol" se refiere a un grupo alcano en el que dos de los átomos de hidrógeno se sustituyen por un grupo tiol, -SH. En determinadas realizaciones, el alcanoditiol es alcanoditiol C_{2-12} , alcanoditiol C_{2-10} , alcanoditiol C_{2-8} alcanoditiol C_{2-6} y, en determinadas realizaciones, alcanoditiol C_{2-3} .

30 "Alcanoareno" se refiere a un grupo hidrocarburo que tiene uno o más grupos arilo y/o arenodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde arilo, arenodiilo, alquilo y alcanodiilo se han definido en el presente documento. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos arilo y/o arenodiilo es 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} . Ejemplos de grupos alcanoareno incluyen difenilmetano.

35 "Alcanoarenodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanoareno. En determinadas realizaciones, el grupo alcanoarenodiilo es alcanoarenodiilo 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} . Ejemplos de grupos alcanoarenodiilo incluyen difenil metano-4,4'-diilo.

40 "Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, donde cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en el presente documento. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos cicloalquilo o cicloalcanodiilo es C_{3-6} , C_{5-6} , y en determinadas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. 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 alcanocicloalcano es alcanocicloalcano C_{4-18} , alcanocicloalcano C_{4-16} , alcanocicloalcano C_{4-12} , alcanocicloalcano C_{4-8} , alcanocicloalcano C_{6-12} , alcanocicloalcano C_{6-10} , y en determinadas realizaciones, alcanocicloalcano C_{6-9} . Ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

45 "Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. En determinadas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiilo es alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} , alcanocicloalcanodiilo C_{4-16} , alcanocicloalcanodiilo C_{4-12} , alcanocicloalcanodiilo C_{4-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-12} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , y en determinadas realizaciones, alcanocicloalcanodiilo C_{6-9} . Ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.

50 "Alcoxi" se refiere a un grupo -OR en el que R es alquilo como se define en el presente documento. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, *n*-propoxi, isopropoxi y *n*-butoxi. En determinadas realizaciones, el grupo alcoxi es alcoxi C_{1-8} , alcoxi C_{1-6} , alcoxi C_{1-4} , y en determinadas realizaciones, alcoxi C_{1-3} .

55 "Alquilo" se refiere a un monoradical de un grupo de hidrocarburo acíclico, ramificado o lineal, 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. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo y similares. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄, y en determinadas realizaciones, alquilo C₂₋₃.

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

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

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

35 "Ariilalquilo" se refiere a un grupo alquilo en el que uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un grupo arilo. En determinadas realizaciones de un grupo ariilalquilo, un átomo de hidrógeno del átomo de carbono del extremo de un grupo alquilo está sustituido por un grupo arilo. En determinadas realizaciones de ariilalquilo, el grupo arilo es un grupo arilo C₆₋₁₂, en determinadas realizaciones un grupo arilo C₆₋₁₀, y en determinadas realizaciones, un grupo fenilo o naftilo. En determinadas realizaciones, la parte de alcanodiilo de un grupo ariilalquilo puede ser, por ejemplo, alcanodiilo C₁₋₁₀, alcanodiilo C₁₋₆, alcanodiilo C₁₋₄, alcanodiilo C₁₋₃, propan-1,3-diilo, etano-1,2-diilo, o metanodiilo. En determinadas realizaciones, el grupo ariilalquilo es ariilalquilo C₇₋₁₈, arilaquilo C₇₋₁₆, arilaquilo C₇₋₁₂, arilalquilo C₇₋₁₀, o arilalquilo C₇₋₉. Por ejemplo, arilalquilo C₇₋₉ puede incluir un grupo alquilo C₁₋₃ unido a un grupo fenilo.

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

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

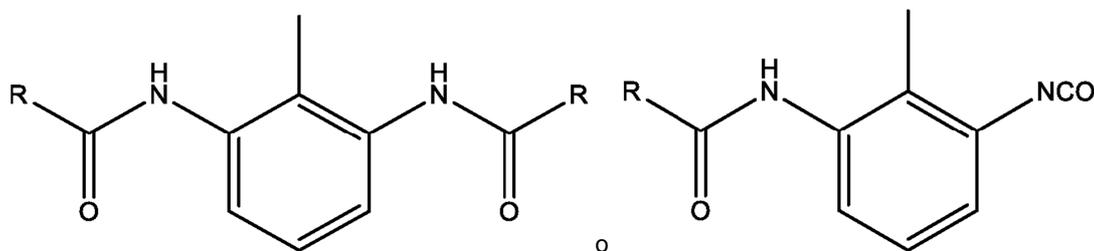
55 "Cicloalquilalquilo" se refiere a un grupo alquilo en el que uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un grupo cicloalquilo. En determinadas realizaciones del grupo cicloalquilalquilo, un átomo de hidrógeno del átomo de carbono del extremo de un grupo alquilo está sustituido por un grupo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

65 "Cicloalquilalcanodiilo" se refiere a un radical de un grupo cicloalquilalcano. En determinadas realizaciones, el grupo cicloalquilalcanodiilo es cicloalquilalcanodiilo C₄₋₁₆, cicloalquilalcanodiilo C₄₋₁₂, cicloalquilalcanodiilo C₄₋₁₀,

cicloalquilalcanodiilo C₆₋₁₂, o cicloalquilalcanodiilo C₆₋₉. Por ejemplo, cicloalquilalcanodiilo C₆₋₉ incluye un grupo alquilo C₁₋₃ unido a un grupo ciclopentilo o ciclohexilo.

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

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



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

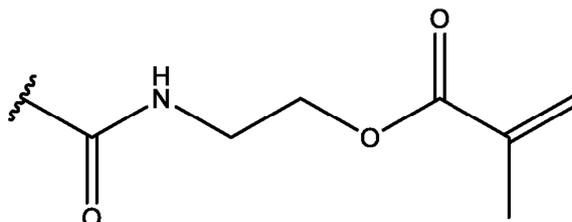
Ejemplos de diisocianatos alifáticos incluyen, 1,6-hexametileno isocianato, 1,5-diisocianato-2-metilpentano, 2,6-diisocianatohexanoato de metilo, bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, 2,4,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, 2,5(6)-bis(isocianatometil)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

Ejemplos de diisocianatos alicíclicos a partir de los cuales se pueden seleccionar los diisocianatos incluyen diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, bis(isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis(isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometil-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo[2.2.1]-heptano.

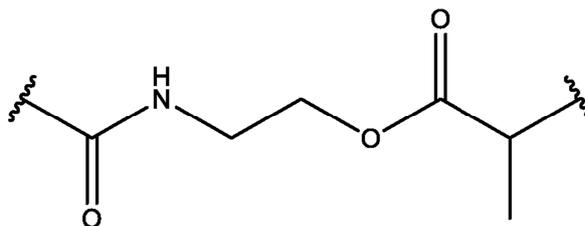
Los ejemplos de diisocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático incluyen, aunque sin limitación, bis(isocianatoetil)benceno, diisocianato de α,α,α' -tetrametilxileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenil éter, bis(isocianatoetil)ftalato y 2,5-di(isocianatometil)furano. Los diisocianatos aromáticos que tienen grupos isocianato unidos directamente al anillo aromático incluyen diisocianato de fenileno, diisocianato de etilfenileno, diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato de dimetilfenileno, diisocianato de dietilfenileno, diisocianato de diisopropilfenileno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de metilnaftaleno, diisocianato de bifenilo, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, diisocianato de difeniléter, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol, diisocianato de

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

- 5 "Grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado" se refiere a un grupo en el que el grupo isocianato de un monoisocianato etilénicamente precursor forma un enlace uretano, tiouretano o urea y el grupo etilénicamente insaturado está unido a otro resto o no está unido a otro resto. En determinadas realizaciones, un grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado se refiere a un grupo en el que un grupo isocianato de un monoisocianato etilénicamente insaturado precursor forma un enlace uretano, tiouretano o urea y el grupo etilénicamente insaturado está unido a otro resto. Por ejemplo, un grupo derivado del monoisocianato etilénicamente insaturado, metacrilato de 2-isocianoetilo, puede tener la estructura:
- 10



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



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

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

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

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

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

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

- 45 "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.

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

entre N y O.

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

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

30 "Cetona" se refiere a un compuesto de fórmula CO(R)₂ donde cada R es un grupo de hidrocarburo. En determinadas realizaciones de una cetona, cada R es independientemente entre alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, ciclolquialquilo C₆₋₁₂, y ciclolquialquilo C₆₋₁₂ sustituido. En determinadas realizaciones de la cetona, cada R se selecciona independientemente entre metilo, etilo, y propilo. En determinadas realizaciones, la cetona se selecciona entre propan-2-ona, butan-2-ona, pentan-2-ona, y pentan-3-ona. En determinadas realizaciones de la cetona, cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquialquilo C₆₋₁₂, cicloalquialquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido

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

45 "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 C₁₋₆, -COOH, -NO₂, -NR₂ en el que cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃, -CN, =O, alquilo C₁₋₆, alquilo C₁₋₃, -CF₃, -OH, fenilo, heteroalquilo C₂₋₆, heteroarilo C₅₋₆, alcoxi C₁₋₆ y -COR en el que R es alquilo C₁₋₆. En determinadas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre -OH, -NH₂, y alquilo C₁₋₃.

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

65 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.

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

Ahora se hace referencia a determinadas realizaciones de polímeros, composiciones y métodos. Las realizaciones divulgadas no pretenden ser limitantes de las reivindicaciones. Por el contrario, se pretende que la invención cubra todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.
10

Polímeros multifuncionales que contienen azufre

Como se indica, algunas realizaciones proporcionadas mediante la presente divulgación se refieren a polímeros multifuncionales que contienen azufre. Los polímeros que contienen azufre incluyen politioéteres, polidisulfuros, y
15 polímeros que contienen grupos tanto tioéter y disulfuro. Politioéter se refiere de forma general a un polímero que contiene al menos dos grupos tioéter, por ejemplo, dos grupos -C-S-C. Polidisulfuro se refiere a un polímero que contiene al menos dos grupos disulfuro, por ejemplo, dos grupos -C-S-S-C. Además de al menos dos grupos tioéter y/o disulfuro, los polímeros que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación comprenden al menos dos grupos formal, acetal, y/o cetel, por ejemplo, al menos dos grupos -O-CR₂-O-, donde cada R se selecciona
20 independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido. Como se usa en este documento, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros. A menos que se indique otra cosa, los pesos moleculares son pesos moleculares promedios en número para materiales poliméricos indicados como "Mn" como se determina, por ejemplo, por cromatografía de filtración en gel usando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.
25

En determinadas realizaciones, los polímeros que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación comprenden los productos de reacción de los reactivos que comprenden: (a) un diol que contiene azufre; (b) un poliol que contiene al menos tres (3) grupos hidroxilo por molécula de poliol; y (c) un reactivo se selecciona entre un
30 aldehído, una cetona, y una combinación de los mismos. Los reactivos pueden comprender uno o más tipos de diol que contiene azufre, uno o más tipos de poliol y/o uno o más tipos de aldehído y/o cetona.

En determinadas realizaciones de la reacción, el diol que contiene azufre comprende la estructura:

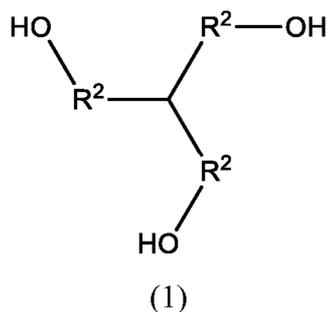


donde p se selecciona entre 1 y 2; y cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆. En determinadas realizaciones del diol que contiene azufre, p es 1, y en determinadas realizaciones, p es 2. En determinadas realizaciones del diol que contiene azufre, cada R¹ es el mismo, y en determinadas realizaciones, cada R¹ es diferente. En determinadas realizaciones, cada R¹ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₅, alcanodiilo C₂₋₄,
40 alcanodiilo C₂₋₃, y en determinadas realizaciones, cada R¹ es etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones de la reacción, el diol que contiene azufre comprende un diol que contiene azufre seleccionado entre 2,2'-tiodietanol, 3,3'-tiobis(propan-1-ol), 4,4'-tiobis(butan-1-ol), y una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones de la reacción, el diol que contiene azufre comprende 2,2'-tiodietanol.
45

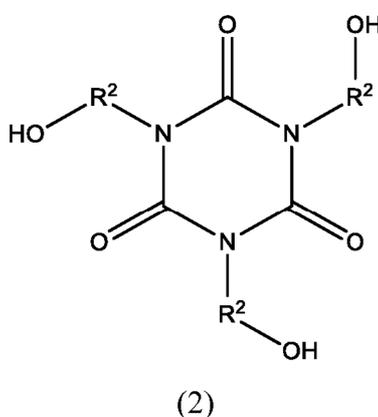
En determinadas realizaciones de la reacción, el diol que contiene azufre comprende un único tipo de diol que contiene azufre, y en determinadas realizaciones, comprende una mezcla de dioles que contienen azufre. Una mezcla de dioles que contienen azufre puede comprender del 5 % en moles al 95 % en moles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

En determinadas realizaciones, un poliol contiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula de poliol. Por ejemplo, un poliol puede contener de tres a diez grupos hidroxilo por molécula de poliol, de tres a ocho grupos hidroxilo por molécula de poliol, de tres a seis grupos hidroxilo por molécula de poliol y, en determinadas realizaciones, de tres a cuatro grupos hidroxilo por molécula de poliol. En determinadas realizaciones, un poliol contiene cuatro grupos hidroxilo por molécula de poliol y, en determinadas realizaciones, un poliol contiene tres grupos hidroxilo por molécula de poliol. El poliol puede ser un único tipo de poliol o puede ser una mezcla de distintos polioles que tienen
60 el mismo o diferente número de grupos hidroxilo por molécula.

En determinadas realizaciones, un poliol comprende un triol Fórmula (1):



5 donde cada R^2 es independientemente alcanodiilo C_{1-6} ; y en determinadas realizaciones, un poliol comprende un triol
 Fórmula (2):



10 donde cada R^2 es independientemente alcanodiilo C_{1-6} . En determinadas realizaciones, un poliol de Fórmula (1) y
 Fórmula (2), cada R^2 puede seleccionarse independientemente de un alcanodiilo C_{1-4} , y en determinadas
 realizaciones de un alcanodiilo C_{1-3} . En determinadas realizaciones, cada R^2 puede ser el mismo y en determinadas
 realizaciones, cada R^2 puede ser diferente. En determinadas realizaciones de un poliol de Fórmula (1) y Fórmula (2),
 cada R^2 se selecciona independientemente de un metanodiilo, etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, y en determinadas
 realizaciones, butan-1,4-diilo.

15 En determinadas realizaciones de la reacción, el reactivo (c) es un aldehído. En determinadas realizaciones en las
 que el reactivo (c) es un aldehído, el aldehído comprende un aldehído C_{1-6} , un aldehído C_{1-4} , un aldehído C_{1-3} , y en
 determinadas realizaciones, un aldehído C_{1-2} . En determinadas realizaciones, el aldehído comprende un alquilo y se
 selecciona entre acetaldehído, propionaldehído, isobutiraldehído y butiraldehído. En determinadas realizaciones, el
 aldehído es formaldehído.

20 En determinadas realizaciones de la reacción, el reactivo (c) es cetona. En determinadas realizaciones en las que el
 reactivo (c) es una cetona, la cetona tiene la fórmula $C(O)R^2$ donde cada R se selecciona independientemente entre
 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 de una
 cetona, cada R se selecciona independientemente entre metilo, etilo, y propilo. En determinadas realizaciones, una
 cetona se selecciona entre propan-2-ona, butan-2-ona, pentan-2-ona, pentan-3-ona, y 3-metilbutan-2-ona.

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

30 En realizaciones en las que el uno o más polioles usados para formar polímeros que contienen azufre
 proporcionados por la presente divulgación tienen el mismo número de grupos hidroxilo, el polímero que contienen
 azufre tendrá una funcionalidad hidroxilo aproximadamente equivalente a la de los polioles. Por ejemplo, cuando un
 poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo de tres o una mezcla de polioles en los que cada uno de los polioles en la
 mezcla tiene una funcionalidad hidroxilo de tres se usa para preparar un polímero que contiene azufre, el polímero
 que contienen azufre tendrá una funcionalidad hidroxilo de tres. En determinadas realizaciones, un polímero que
 contiene azufre tiene una funcionalidad hidroxilo de tres, cuatro, cinco y en determinadas realizaciones, seis.

40

Cuando se usan polioles que tienen distintas funcionalidades hidroxilo para preparar polímeros multifuncionales que contienen azufre, los polímeros multifuncionales que contienen azufre pueden mostrar un intervalo de funcionalidades. Por ejemplo, los polímeros multifuncionales que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación pueden tener una funcionalidad hidroxilo promedio de 3 a 12, de 3 a 9, de 3 a 6, de 3 a 4, y en determinadas realizaciones, de 3,1 a 3,5. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre tiene una funcionalidad hidroxilo promedio de tres a cuatro puede prepararse haciendo reaccionar una combinación de uno o más polioles que tienen una funcionalidad hidroxilo de tres y uno o más polioles que tienen una funcionalidad hidroxilo de cuatro.

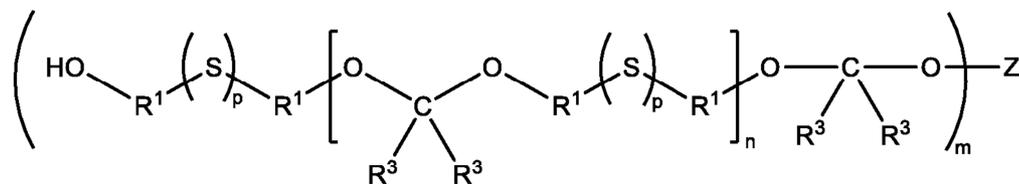
En determinadas realizaciones, los polímeros que contienen azufre de Fórmula (I) tienen un número de hidroxilo de 10 a 100, de 20 a 80, de 20 a 60, de 20 a 50, y en determinadas realizaciones, de 20 a 40. El número de hidroxilo es el contenido de hidroxilo del polímero que contiene azufre, y se puede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

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación tiene un peso molecular promedio en número de 200 a 6.000 Daltons, de 500 a 5.000 Daltons, de 1.000 a 4.000 Daltons, de 1.500 a 3.500 Daltons, y en determinadas realizaciones, entre 2.000 Daltons y 3.000 Daltons.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre proporcionados por la presente divulgación son los productos de reacción de los reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol, formaldehído y un triol de Fórmula (1). En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre proporcionados por la presente divulgación son los productos de reacción de los reactivos que comprenden 2,2'-tiodietanol, formaldehído y un triol de Fórmula (2).

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

En determinadas realizaciones, un polímero multifuncional que contiene azufre tiene la estructura de Fórmula (I):



(I)

donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y Z representa el núcleo de un poliol precursor m-valente Z(OH)_m. Cada R¹ puede ser igual o puede ser diferente, y cada R² puede ser igual o puede ser diferente.

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

En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, alquilo C₁₋₄, alquilo C₁₋₃ y alquilo C₁₋₂. En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (I), cada R³ es metilo, y en determinadas realizaciones, etilo. En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (I), cada R³ es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, cada R³ se selecciona entre hidrógeno, metilo, y etilo. En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (I), cada R¹ es etano-1,2-diilo y cada R³ es hidrógeno.

En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R¹ es el mismo y se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₃ tal como etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo; y cada R³ es el mismo y se selecciona

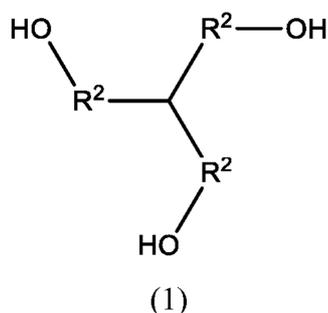
entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃ tal como metilo, etilo, y propilo. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R³ es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, cada R³ es metilo. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R¹ es etano-1,2-diilo y cada R³ es hidrógeno. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada R¹ es el mismo y se selecciona entre etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo; y cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, metilo, y etilo.

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

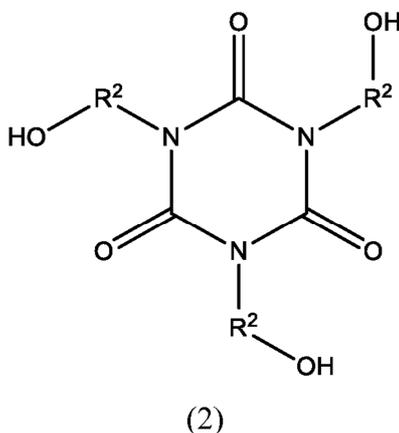
En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), cada p es el mismo y es 1, y en determinadas realizaciones, cada p es el mismo y es 2.

En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (I), m es 1, m es 2, m es 3, m es 4, m es 5 y, en determinadas realizaciones, m es 6.

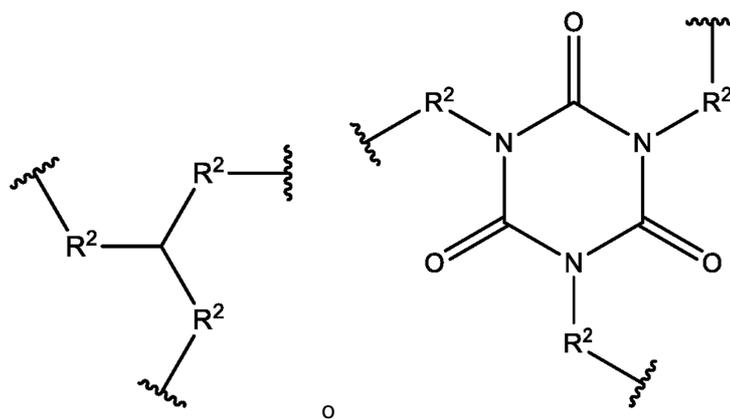
En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (I), m es 3 y el poliol precursor Z(OH)_m es un triol de Fórmula (1):



donde cada R² es independientemente alcanodiilo C₁₋₆ y, en determinadas realizaciones, un triol de Fórmula (2):



donde cada R² es independientemente alcanodiilo C₁₋₆. En consecuencia, Z tiene la estructura:



respectivamente donde cada R² es independientemente alcanodiilo C₁₋₄ y cada

5

representa un enlace al grupo dentro de los paréntesis externos de Fórmula (I).

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) tiene un número de hidroxilo de 10 a 100, de 20 a 80, de 20 a 60, de 20 a 50, y en determinadas realizaciones, de 20 a 40.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) tiene un peso molecular promedio en número de 200 a 6.000 Daltons, de 500 a 5.000 Daltons, de 1.000 a 4.000 Daltons, de 1.500 a 3.500 Daltons, y en determinadas realizaciones, entre 2.000 Daltons y 3.000 Daltons.

15

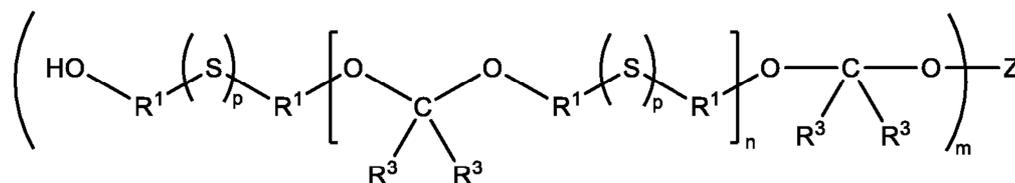
Polímeros que contienen azufre con extremos modificados

Polímeros multifuncionales que contienen azufre terminados en hidroxilo de Fórmula (I) pueden derivatizarse de modo que los grupos terminados en hidroxilo se sustituyen con un grupo seleccionado entre un grupo terminado en vinilo, un grupo terminado en epoxi, un grupo terminado en amina, un grupo terminado en sililo, un grupo terminado en tiol y un grupo terminado en isocianato.

20

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

25

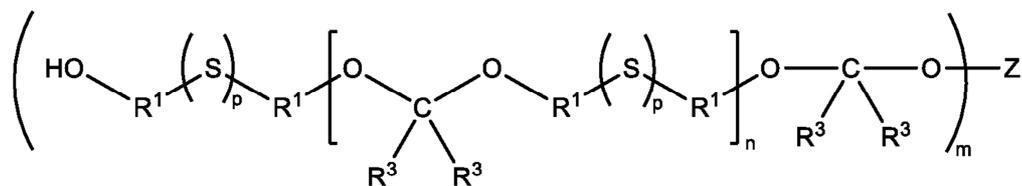


(I)

donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y Z representa el núcleo de un poliál precursor m-valente Z(OH)_m. y (b) un compuesto que comprende un grupo en el extremo seleccionado entre un grupo vinilo, un grupo sililo, un grupo epoxi y un grupo isocianato; y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxiterminales del polímero de Fórmula (I).

35

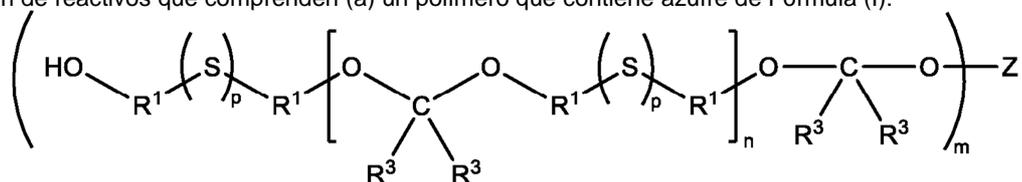
En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre con extremos modificados comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden (a) un polímero que contiene azufre de Fórmula (I):



(I)

donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y Z representa el núcleo de un poliál precursor m-valente Z(OH)_m, y (b) un compuesto que comprende un grupo en el extremo seleccionado entre un grupo vinilo, un grupo sililo, y un grupo epoxi; y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxiterminales del polímero de Fórmula (I).

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



(I)

donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y Z representa el núcleo de un poliál precursor m-valente Z(OH)_m, y (b) un compuesto que comprende un grupo en el extremo seleccionado entre un grupo vinilo, un grupo sililo, y un grupo epoxi; y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxiterminales del polímero de Fórmula (I).

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

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

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

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

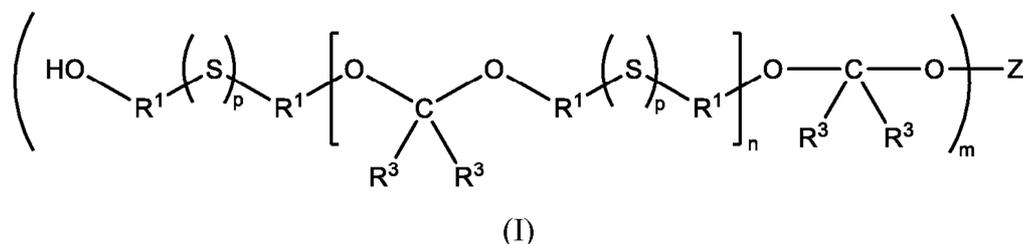
En determinadas realizaciones de una reacción para formar un polímero que contiene azufre con extremos

modificados, el grupo del extremo es un grupo sililo, y el compuesto que comprende un grupo sililo en el extremo es un isocianatoalquilalcoxisilano. Los ejemplos de isocianatoalquilalcoxisilanos adecuados incluyen, por ejemplo, isocianatopropilmetoxisilano, isocianatopropilmetildimetoxisilano, isocianatopropilmetildietoxisilano, isocianatopropiltriethoxisilano, isocianatopropiltriisopropoxisilano, isocianatopropilmetildiisopropoxisilano, isocianatoneohexiltrimetoxisilano, isocianatoneohexildimetoxisilano, isocianatoneohexildiisopropoxisilano, isocianatoneohexiltriethoxisilano, isocianatoneohexiltriisopropoxisilano, isocianatoneohexildiisopropoxisilano, isocianatoisoamiltrimetoxisilano, isocianatoisoamildimetoxisilano, isocianatoisoamilmetilsilano, isocianatoisoamilmetildietoxisilano, isocianatoisoamiltriethoxisilano, isocianatoisoamiltriisopropoxisilano, e isocianatoisoamilmetildiisopropoxisilano. En determinadas realizaciones, el isocianatoalquilalcoxisilano es 3-isocianatopropiltrimetoxisilano.

En determinadas realizaciones de una reacción para formar un polímero que contiene azufre con extremos modificados, el grupo del extremo es un grupo epoxi y el compuesto que comprende un grupo epoxi en el extremo se selecciona entre epoxialcano C_{1-6} , epoxihaloalcano C_{1-6} , y una combinación de los mismos. Los ejemplos de epóxidos de alcano C_{1-6} adecuados incluyen oxirano-2-ol, oxirano-2-ilmetanol, y 2-(oxirano-2-il)etanol. Los ejemplos de epoxihaloalcanos C_{1-6} adecuados incluyen, por ejemplo, 2-(clorometil)oxirano y 2-(2-cloroetil)oxirano.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre con extremos modificados comprende los productos de reacción de reactivos que comprenden (a) y (b), donde (a) comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden (i) y (ii), donde (i) comprende un polímero que contiene azufre de Fórmula (I), donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} ; cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} , fenilalquilo C_{7-12} , fenilalquilo C_{7-12} sustituido, cicloalquilalquilo C_{6-12} , cicloalquilalquilo C_{6-12} sustituido, cicloalquilo C_{3-12} , cicloalquilo C_{3-12} sustituido, arilo C_{6-12} , y arilo C_{6-12} sustituido; y Z representa el núcleo de un polioli precursor m-valente $Z(OH)_m$. y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, un monoisocianato etilénicamente insaturado, y un tosilato; y (b) comprende un segundo compuesto que contiene un grupo en el extremo seleccionado entre un grupo vinilo, un grupo sililo, y un grupo epoxi; y un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo isocianato, un grupo que es reactivo con un grupo etilénicamente insaturado, y un grupo que es reactivo con un tosilato.

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



donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} ; cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} , fenilalquilo C_{7-12} , fenilalquilo C_{7-12} sustituido, cicloalquilalquilo C_{6-12} , cicloalquilalquilo C_{6-12} sustituido, cicloalquilo C_{3-12} , cicloalquilo C_{3-12} sustituido, arilo C_{6-12} , y arilo C_{6-12} sustituido; y Z representa el núcleo de un polioli precursor m-valente $Z(OH)_m$. y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, un monoisocianato etilénicamente insaturado, y un tosilato; y (b) comprende un segundo compuesto que comprende un grupo amino y un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo isocianato, un grupo etilénicamente insaturado, y un tosilato.

En determinadas realizaciones, el primer compuesto es un diisocianato y se selecciona entre, por ejemplo, 1,3-fenileno diisocianato, 1,4-fenileno diisocianato, 2,6-diisocianato de tolueno (2,6-TDI), 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI), una mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI, 1,5-diisocianato-naftaleno, difenil óxido 4,4'-diisocianato, 4,4'-metilendifenil diisocianato (4,4-MDI), 2,4'-metilendifenil diisocianato (2,4-MDI), 2,2'-diisocianatodifenilmetano (2,2-MDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno isocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno isocianato, 1-[(2,4-diisocianatofenil)metil]-3-isocianato-2-metil benceno, 2,4,6-triisopropil-m-fenileno diisocianato, 4,4-metileno dicitclohexil diisocianato (H12MDI) y una combinación de cualquiera de los anteriores.

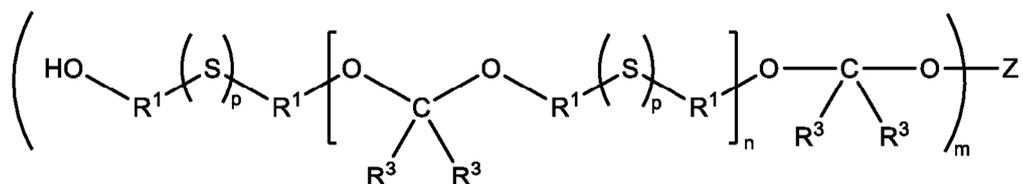
En determinadas realizaciones de la reacción para formar un polímero que contiene azufre con extremos modificados, el primer compuesto es un monoisocianato etilénicamente insaturado tal como metacrilato de 2-isocianatoetilo. Los ejemplos de otros monoisocianatos etilénicamente insaturados se divulgan en el presente documento.

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

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

En determinadas realizaciones de una reacción para formar un polímero que contiene azufre con extremos modificados, el segundo compuesto es un alquilaminobenzoato. Los ejemplos de alquilaminobenzoatos incluyen, por ejemplo, 4-aminobenzoato de metilo, 4-aminobenzoato de etilo, 3-aminobenzoato de metilo, 3-aminobenzoato de etilo, 2-aminobenzoato de metilo, y 3-aminobenzoato de etilo. En determinadas realizaciones, un alquilaminobenzoato es 4-aminobenzoato de etilo.

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



(I)

donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y Z representa el núcleo de un poliol precursor m-valente Z(OH)_m. y (ii) comprende un primer compuesto seleccionado entre un diisocianato, tiourea, un monoisocianato etilénicamente insaturado, y un tosilato; y (b) comprende un mercaptoalcanol cuando (ii) comprende un diisocianato; un hidrosulfuro cuando (ii) comprende tiourea; un ditiol cuando (ii) comprende un monoisocianato etilénicamente insaturado; y un hidrosulfuro metálico cuando (ii) comprende un tosilato.

En determinadas realizaciones, el primer compuesto es un diisocianato que incluye cualquiera de los descritos en el presente documento.

En determinadas realizaciones, el primer compuesto es un monoisocianato etilénicamente insaturado que incluye cualquiera de los descritos en el presente documento.

En determinadas realizaciones, el primer compuesto es un tosilato que incluye cualquiera de los descritos en el presente documento tales como cloruro de p-toluenosulfonilo.

En determinadas realizaciones, el segundo compuesto es un mercaptoalcanol tal como, por ejemplo, mercaptoalcanoles C₂₋₆ tales como 2-mercaptoetan-1-ol, 3-mercaptopropan-1-ol, 4-mercaptobutan-1-ol, 5-mercaptopentan-1-ol, y 6-mercaptohexan-1-ol. Ejemplos de ditiol adecuados incluyen, por ejemplo, alcanoditiol C₂₋₁₀ tales como etano-1,2-ditiol, propano-1,3-ditiol, butano-1,4-ditiol, pentano-1,5-ditiol, y hexano-1,6-ditiol.

En determinadas realizaciones, el segundo compuesto es un hidrosulfuro de metal tal como hidrosulfuro de sodio,

En determinadas realizaciones de una reacción para formar un polímero que contiene azufre con extremos modificados, el compuesto que comprende un grupo tiol en el extremo se selecciona entre un ditiol y un alquil(bis)oxidialcanotiol. En determinadas realizaciones, el segundo compuesto es un ditiol que incluye, 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, dipentendimercapto, etilciclohexilditiol, dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodietilsulfuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, y 1,5-dimercapto-3-oxapentano. Un ditiol puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados de alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ e hidroxilo.

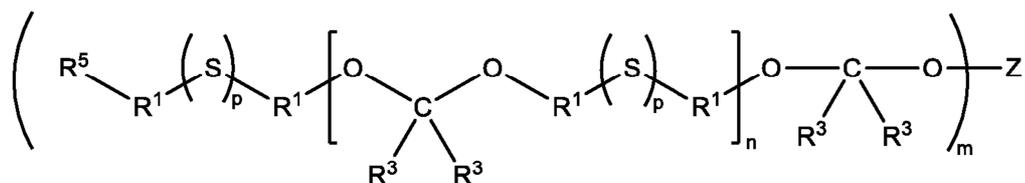
En determinadas realizaciones un ditiol es un tiol de alquil(bis)oxidialcano. Los alquil(bis)oxidialcano tiol pueden

tener la fórmula general HS-R-O-R-O-R-HS, donde cada R es un alcanodiilo tal como, por ejemplo, alcanodiilo C₂₋₆, alcanodiilo C₂₋₄ o etano-1,2-diilo. Ditiolos adecuados incluyen alquil(bis)oxialcanoditiolos tales como 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano (DMDO) o dimercaptodietilsulfuro (DMDS). En determinadas realizaciones, un ditiol se selecciona entre dimercaptodietilsulfuro (DMDS), dimercaptodioxaoctano (DMDO) y 1,5-dimercapto-3-oxapentano.

Otro ejemplos de ditiolos adecuados incluyen compuestos de la fórmula HS-R-SH donde R es un alcanodiilo C₂₋₆, que tiene uno o más grupos colgantes, que pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alquilo C₁₋₆ tales como grupos metilo o etilo; alcoxi C₁₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, $[-(\text{CH}_2)_s\text{-X}]_q\text{-(CH}_2)_r\text{-}$ o $[-(\text{CH}_2)_s\text{-X}]_q\text{-(CH}_2)_r\text{-}$ en la que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo en el que cada s se selecciona independientemente entre un número entero seleccionado de 2 a 6, cada q se selecciona independientemente entre un número entero seleccionado de 1 a 5, y cada r se selecciona independientemente entre un número entero seleccionado de 2 a 10. Los ditiolos pueden incluir uno o más sustituyentes heteroatómicos en la estructura principal de carbono, por ejemplo, ditiolos en los que X es un heteroátomo tal como O, S u otro radical heteroatómico bivalente, un grupo amina secundario o terciario tal como -NR-, donde R hidrógeno o metilo, u otro heteroátomo trivalente sustituido. En determinadas realizaciones, X es O o S, y en determinadas realizaciones, p y r son iguales, y en determinadas realizaciones, tanto p y r son 2. En determinadas realizaciones, X es un enlace. Se divulgan otros ejemplos de ditiolos adecuados, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos n.º 6.172.179.

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

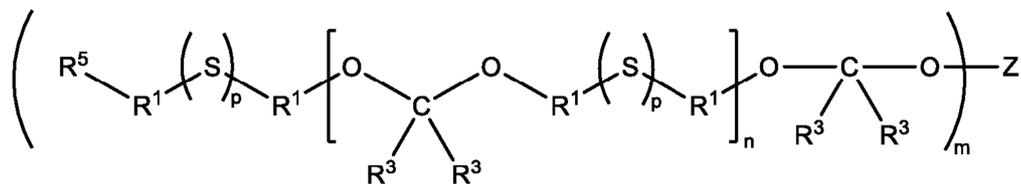
Algunos polímeros que contienen azufre modificados en los extremos proporcionados mediante la presente divulgación tienen la estructura de Fórmula (II):



(II)

donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; cada R⁵ es -OR⁵, en la que R⁵ se selecciona entre un grupo terminado en vinilo, un grupo terminado en sililo, un grupo terminado en amina, un grupo terminado en epoxi, un grupo terminado en tiol y un grupo terminado en isocianato; y Z representa el núcleo de un poliol precursor m-valente Z(OH)_m.

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



(II)

donde cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50; m es un número entero seleccionado de 3 a 6; p se selecciona independientemente entre 1 y 2; cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆; cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂, y arilo C₆₋₁₂ sustituido; cada R⁵ es -OR⁵, en la que R⁵ se selecciona entre un grupo terminado en vinilo, un grupo terminado en sililo, un grupo terminado en amina, un grupo terminado en epoxi, y un grupo terminado en tiol; y Z representa el núcleo de un poliol precursor m-valente Z(OH)_m.

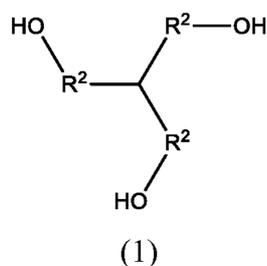
En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} , alcanodiilo C_{2-4} , alcanodiilo C_{2-3} , y en determinadas realizaciones, etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R^1 es etano-1,2-diilo.

5 En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} , alquilo C_{1-4} , alquilo C_{1-3} , y en determinadas realizaciones, alquilo C_{1-2} . En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R^3 es hidrógeno, y en determinadas realizaciones, metilo, y en determinadas realizaciones etilo.

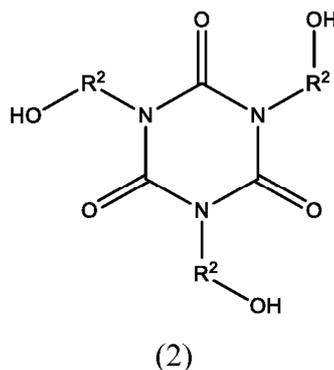
10 En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R^1 es el mismo y se selecciona entre un alcanodiilo C_{2-3} tal como etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo; y cada R^3 es el mismo y se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_{1-3} tal como metilo, etilo, y propilo. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R^1 es etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R^3 es hidrógeno. En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R^1 es etano-1,2-diilo y cada R^3 es hidrógeno.

20 En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (II), m es 1, m es 2, m es 3, m es 4, m es 5 y, en determinadas realizaciones, m es 6.

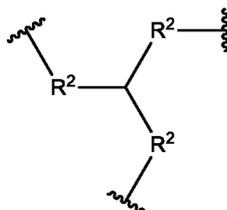
En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II) donde m es 3, el poliol precursor $Z(OH)_m$ es un triol de Fórmula (1):



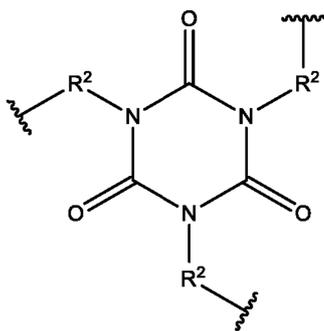
25 donde cada R^2 es independientemente alcanodiilo C_{1-6} y, en determinadas realizaciones, un triol de Fórmula (2):



30 donde cada R^2 es independientemente alcanodiilo C_{1-6} . En consecuencia, en estas realizaciones Z tiene la estructura:



35 o



respectivamente, donde cada R^2 es independientemente alcanodiilo C_{1-6} .

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

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

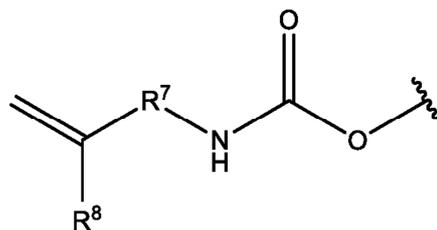
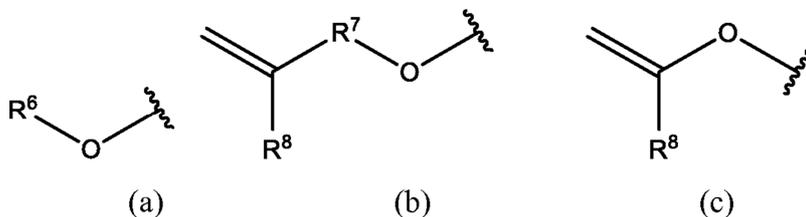
En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre de Fórmula (II) tiene un peso molecular promedio en número de 200 a 6.000 Daltons, de 500 a 5.000 Daltons, de 1.000 a 5.000 Daltons, de 1.500 a 4000 Daltons, y en determinadas realizaciones, de 2.000 a 3.600 Daltons.

15

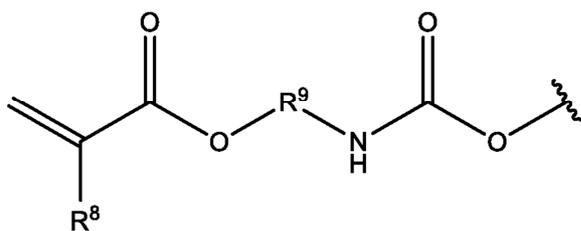
En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R^5 es el mismo.

En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R^5 se selecciona de un grupo terminado en vinilo de Fórmula (a), Fórmula (b), Fórmula (c), Fórmula (d), y Fórmula (e):

20



25 y



(d)

(e)

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

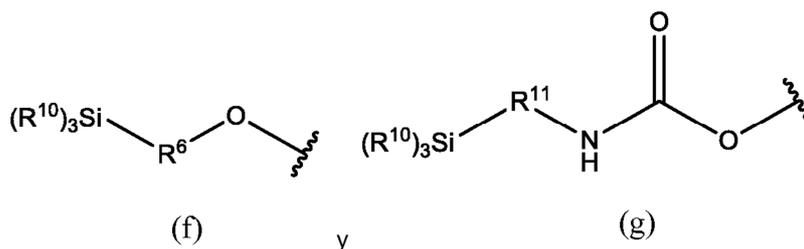
En determinadas realizaciones, cada R^6 se deriva de un monoisocianato alifático etilénicamente insaturado, un monoisocianato alicíclico etilénicamente insaturado, y en determinadas realizaciones, un monoisocianato aromático etilénicamente insaturado.

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

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

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

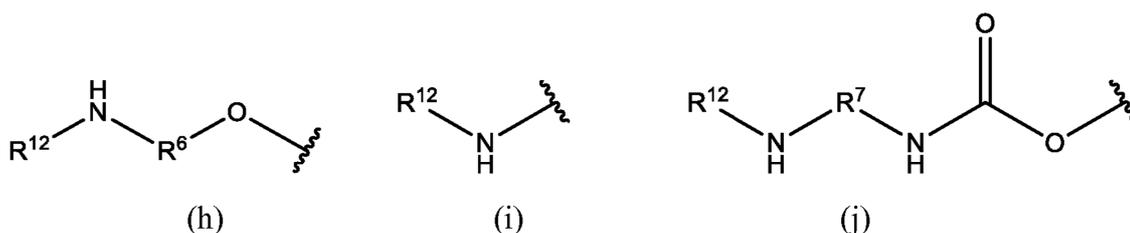
En determinadas realizaciones de polímeros que contienen azufre de Fórmula (II), cada R^5 se selecciona entre un grupo terminado en sililo de Fórmula (f) y Fórmula (g):

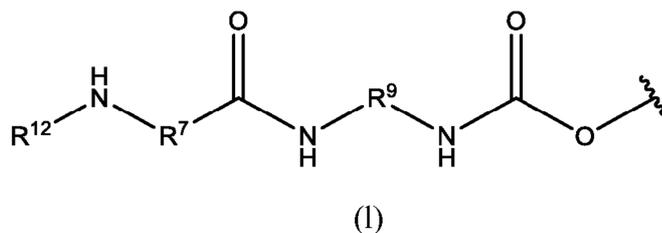
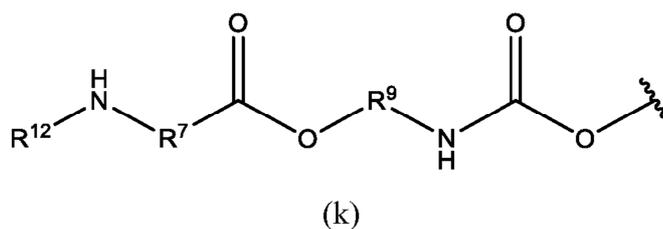


donde cada R^6 se deriva de un monoisocianato etilénicamente insaturado; cada R^{10} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , cicloalquilo C_{5-6} , cicloalquilalquilo C_{6-12} , fenilo, y fenilalquilo C_{7-12} ; en la que al menos uno de R^{10} es alcoxi C_{1-6} ; y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

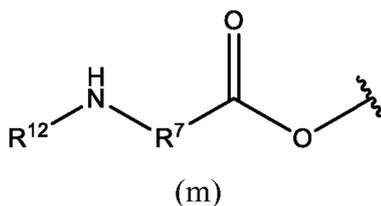
En determinadas realizaciones de Fórmula (g), cada R^{11} se selecciona de metano-diilo, etano-1,2-diilo, y propano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones de Fórmula (f) y Fórmula (g), cada R^{10} es el mismo y se selecciona de metoxi, etoxi y propoxi. En determinadas realizaciones de Fórmula (f) y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

En determinadas realizaciones de polímeros que contienen azufre de Fórmula (II), cada R^5 se selecciona de un grupo terminado en amina de Fórmula (h), Fórmula (i), Fórmula (j), Fórmula (k), Fórmula (l), y Fórmula (m):





5 y



10 donde cada R^6 se selecciona de un grupo derivado de un diisocianato y un grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado; cada R^7 se selecciona de un enlace y alcanodiilo C_{2-6} ; cada R^9 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , heteroalcanodiilo C_{2-6} , arenodiilo C_{6-12} , arenodiilo C_{6-12} sustituido, heteroarenodiilo C_{6-12} , heteroarenodiilo C_{6-12} sustituido, cicloalcanodiilo C_{3-12} , cicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, heterocicloalcanodiilo C_{3-12} , heterocicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido, alcanoarendiilo C_{7-18} , heteroalcanoarendiilo C_{7-18} sustituido, alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} y alcanocicloalcanodiilo C_{4-18} sustituido; y cada R^{12} se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-12} , arilo C_{6-12} sustituido, cicloalquilo C_{3-12} , cicloalquilo C_{3-12} sustituido, arilaquilo C_{7-18} , arilaquilo C_{7-18} sustituido, alquilcicloalquilo C_{4-18} , y alquilcicloalquilo C_{4-18} sustituido.

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

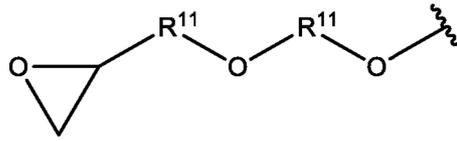
25 En determinadas realizaciones de Fórmula (h), cada R^6 es un grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado, y en determinadas realizaciones se selecciona de metacrilato de 2-isocianoetilo.

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

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

40 En determinadas realizaciones de Fórmula (h), Fórmula (i), Fórmula (j), Fórmula (k), Fórmula (l), y Fórmula (m), cada R^{12} se selecciona entre alquilo C_{1-6} , fenilo, y fenilo aminosustituido. En determinadas realizaciones de Fórmula (h), Fórmula (i), Fórmula (j), Fórmula (k), Fórmula (l), y Fórmula (m), cada R^{12} se selecciona entre fenilo, metilo, etilo, propilo, metil-fenilo, etil-fenilo, propil-fenilo, bencilo, fenetilo, $-(CH_2)$ -anilina, y aminofenilo.

40 En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R^5 se selecciona de un grupo terminado en epoxi de Fórmula (n):

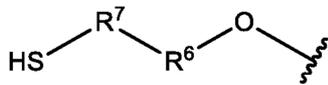


(n)

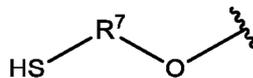
donde cada R^{11} es independientemente alcanodiilo C_{1-6} .

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

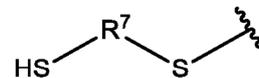
10 En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R^5 se selecciona de un grupo terminado en tiol de Fórmula (o), Fórmula (p), Fórmula (q), Fórmula (r), Fórmula (s), Fórmula (t), Fórmula (u), y Fórmula (v):



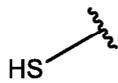
(o)



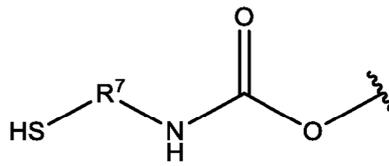
(p)



(q)

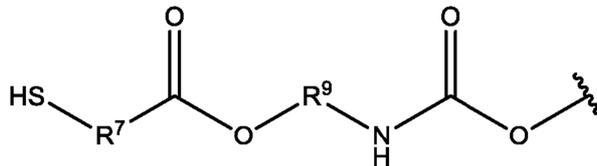


(r)

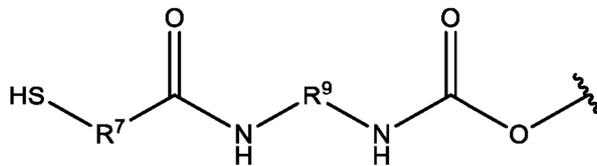


(s)

15

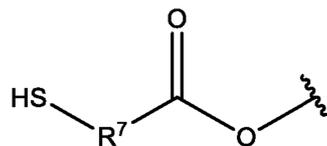


(t)



(u)

20 y



(v)

donde cada R^6 se selecciona de un resto derivado de un diisocianato y un resto derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado; cada R^7 se selecciona de alcanodiilo C_{2-14} y heteroalcanodiilo C_{2-14} ; y cada R^9 se

selecciona de alcanodiilo C₂₋₆, heteroalcanodiilo C₂₋₆, arenodiilo C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, heteroarenodiilo C₆₋₁₂, heteroarenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, alcanoarenodiilo C₇₋₁₈, heteroalcanoarenodiilo C₇₋₁₈ sustituido, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ y alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ sustituido.

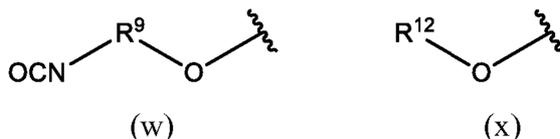
5 En determinadas realizaciones de Fórmula (o), cada R⁶ es un grupo derivado de un diisocianato, y en determinadas realizaciones, el grupo se deriva de TDI, ISONATE™ 143L (diisocianato de difenilmetano modificado con policarbodiimida), DESMODUR® N3400 (1,3-diazetidina-2,4-diona, 1,3-bis(6-isocianatohexilo)-), DESMODUR® I (diisocianato de isoforona, IPDI), o DESMODUR® W (H₁₂MDI).

10 En determinadas realizaciones de Fórmula (o), cada R⁶ es un grupo derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado, y en determinadas realizaciones es metacrilato de 2-isocianoetilo.

15 En determinadas realizaciones de Fórmula (o), Fórmula (p), Fórmula (q), Fórmula (s), Fórmula (t), Fórmula (u), y Fórmula (v), cada R⁷ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆. En determinadas realizaciones de Fórmula (o), Fórmula (p), Fórmula (q), Fórmula (s), Fórmula (t), Fórmula (u), y Fórmula (v), cada R⁷ se selecciona de -CH₂-S-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, y -(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-.

20 En determinadas realizaciones de Fórmula (t) y Fórmula (u), cada R⁹ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, arenodiilo C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, alcanoarenodiilo C₇₋₁₈, alcanoarenodiilo C₇₋₁₈ sustituido, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ y alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ sustituido.

25 En determinadas realizaciones de un polímero que contiene azufre de Fórmula (II), cada R⁵ se selecciona entre un grupo terminado en isocianato de Fórmula (w) y Fórmula (x):



30 donde cada R⁹ se selecciona de alcanodiilo C₂₋₆, heteroalcanodiilo C₂₋₆, arenodiilo C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, heteroarenodiilo C₆₋₁₂, heteroarenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, alcanoarenodiilo C₇₋₁₈, heteroalcanoarenodiilo C₇₋₁₈ sustituido, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ y alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ sustituido; y cada R¹² es un grupo derivado de un diisocianato.

35 En determinadas realizaciones de Fórmula (w), cada R⁹ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, arenodiilo C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, alcanoarenodiilo C₇₋₁₈, alcanoarenodiilo C₇₋₁₈ sustituido, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ y alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ sustituido.

40 En determinadas realizaciones de Fórmula (x), cada R¹² es un grupo derivado de un diisocianato, y en determinadas realizaciones, se deriva de TDI, ISONATE™ 143L (diisocianato de difenilmetano modificado con policarbodiimida), DESMODUR® N3400 (1,3-diazetidina-2,4-diona, 1,3-bis(6-isocianatohexilo)-), DESMODUR® I (diisocianato de isoforona, IPDI), o DESMODUR® W (H₁₂MDI).

Síntesis de polímeros que contienen azufre

45 Los polímeros multifuncionales que contienen azufre proporcionados mediante la presente divulgación y sus precursores se pueden preparar según numerosos métodos conocidos de los expertos en la materia, incluidos los descritos en los ejemplos del presente documento. Por ejemplo, para obtener polímeros que contienen azufre multifuncionales de Fórmula (I), un diol que contiene azufre, un polioli que contiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula de polioli y un aldehído se pueden hacer reaccionar en un disolvente orgánico en presencia de un ácido sulfónico tal como AMBERLYST™ 15 para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre multifuncional de Fórmula (I).

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

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

- Por ejemplo, para obtener un polímero que contiene azufre terminado en vinilo de Fórmula (II), un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) se puede hacer reaccionar con un compuesto que contiene un grupo vinilo en el extremo y un grupo isocianato, por ejemplo, un monoisocianato etilénicamente insaturado, tal como TMI, 2-isocianoetilo o isocianato de alilo, en presencia de un catalizador de dilaurato de dibutilestano y cloruro de bencilo a 76 °C. Como ejemplo adicional, un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) se puede hacer reaccionar con un alcohol tal como 3-buteno-1-ol y un aldehído tal como formaldehído en presencia de un ácido sulfónico (por ejemplo, 4,7 meq/g H⁺) tal como AMBERLYST™ 15 en un disolvente orgánico tal como tolueno para proporcionar un polímero que contiene azufre terminado en vinilo de Fórmula (II).
- Los polímeros que contienen azufre terminados en sililo de Fórmula (II) se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) con un isocianatoalquiltrialcoxisilano tal como un 3-isocianatopropiltrimetoxisilano o 3-isocianatopropiletoxisilano en presencia de dilaurato de dibutilestano a una temperatura de 76 °C para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en sililo de Fórmula (II).
- Los polímeros que contienen azufre terminados en epoxi de Fórmula (II) se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) en la presencia de un monoepóxido tal como epiclorhidrina para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en epóxido de Fórmula (II).
- Los polímeros que contienen azufre terminados en amina de Fórmula (II) se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre terminado en vinilo de Fórmula (II) con anilina, una anilina aminosustituida tal como 4-(aminometil)anilina, o una alquilamina tal como n-butilamina, opcionalmente en presencia de un catalizador tal como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), en un disolvente orgánico para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en amina de Fórmula (III). Como alternativa, los polímeros que contienen azufre terminados en amina de Fórmula (III) se pueden obtener haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre terminado en isocianato de Fórmula (II) con una diamina tal como 4-(aminometil)anilina para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en amina de Fórmula (III). Los polímeros que contienen azufre terminado en amina de Fórmula (III) también se pueden obtener haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) con un benzoato aminosustituido tal como 4-aminobenzoato de etilo en presencia de Bu₂SnO o NaOMe a temperatura elevada para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en amina de Fórmula (III). Los polímeros que contienen azufre terminado en amina de Fórmula (III) también se puede preparar haciendo reaccionar un éster de tosilo de un polímero que contiene azufre de Fórmula (III) con un compuesto que contiene amina tal como anilina en un disolvente orgánico a temperatura elevada para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en amina de Fórmula (III).
- Los polímeros que contienen azufre terminados en tiol de Fórmula (IV) se pueden preparar mediante la reacción de un polímero que contiene azufre terminado en vinilo de Fórmula (IV) tal como el aducto de metacrilato de 2-isocianoetilo o el aducto de isocianato de alilo como se divulga en el presente documento con un ditiol tal como DMDO. Los polímeros que contienen azufre terminados en tiol de Fórmula (IV) se pueden preparar también haciendo reaccionar un éster de tosilo de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) con NaSH en presencia de MeN(Bu)₃⁺Cl⁻ en agua para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en tiol de Fórmula (IV). Como alternativa, un éster de tosilo de un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) se puede hacer reaccionar con tiourea en presencia de MeN(Bu)₃⁺Cl⁻ en agua para proporcionar la sal de tosilo del aducto de tiourea, que a continuación se puede hacer reaccionar en presencia de base a elevada temperatura para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en tiol de Fórmula (IV). Como alternativa, para obtener polímeros que contienen azufre terminado en tiol de Fórmula (IV), un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) se puede hacer reaccionar en primer lugar con un diisocianato tal como TDI en presencia de dilaurato de dibutilestano de 75 °C a 80 °C para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en isocianato de Fórmula (IV). El polímero que contiene azufre terminado en isocianato de Fórmula (IV) se puede hacer reaccionar a continuación con un mercaptoalcohol tal como 2-mercaptoetanol o 3-mercaptopropanol para proporcionar el correspondiente polímero que contiene azufre terminado en tiol de Fórmula (IV).
- Los polímeros que contienen azufre terminados en isocianato de Fórmula (II) se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre de Fórmula (I) con un diisocianato tal como TDI, ISONATE™ 143L (diisocianato de difenilmetano modificado con policarbodiimida), DESMODUR® N3400 (1,3-diazetidina-2,4-diona, 1,3-bis(6-isocianatohexilo)-), DESMODUR® I (diisocianato de isoforona, IPDI), o DESMODUR® W (H12MDI), opcionalmente en presencia de un catalizador tal como dilaurato de dibutilestano, a una temperatura de 70 °C a 80 °C. Los polímeros que contienen azufre terminado en isocianato pueden usarse como intermedios en la síntesis de otros polímeros que contienen azufre modificados en los extremos tales como algunos polímeros que contienen azufre terminados en amina y terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación.

Propiedades de los polímeros multifuncionales que contienen azufre con extremos modificados

- En determinadas realizaciones, Los polímeros que contienen azufre multifuncionales con extremos modificados proporcionados mediante la presente divulgación son líquidos a temperatura ambiente. Por otra parte, en

determinadas realizaciones, los polímeros que contienen azufre tienen una viscosidad, a un 100 % de sólidos, de no más de 50 Pa·s (500 poise), tal como de 1 a 30 Pa·s (de 10 a 300 poise) o, en algunos casos, de 10 a 20 Pa·s /100 a 200 poise), a una temperatura de 25 °C y a una presión de 1.013 hPa (760 mm Hg) determinados según la norma ASTM D-2849 n.º 79-90 usando un viscosímetro Brookfield CAP 2000. En determinadas realizaciones, la T_g (temperatura de transición vítrea) del polímero que contiene azufre proporcionado mediante la presente divulgación no es mayor de -40 °C, y en determinadas realizaciones, no es mayor de -50 °C.

Usos

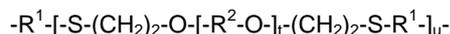
Los polímeros que contienen azufre multifuncionales con extremos modificados proporcionados mediante la presente divulgación se pueden usar en composiciones, tales como selladores, revestimientos, y/o composiciones para conexiones eléctricas que incluyen uno o más de los polímeros que contienen azufre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

En determinadas realizaciones, una composición comprende un polímero que contiene azufre terminado en hidroxilo de Fórmula (I) o un polímero que contiene azufre producido mediante la reacción de (a) un diol que contiene azufre; (b) un poliol que contiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula de poliol; y (c) un reactivo se selecciona entre un aldehído, una cetona, y una combinación de los mismos; un compuesto que tiene un grupo que es reactivo con grupos hidroxilo; y un agente de curado. En determinadas realizaciones, un grupo que es reactivo con grupos hidroxilo se selecciona entre un isocianato, un alcohol y un tiol.

En determinadas realizaciones, una composición comprende un polímero que contiene azufre con extremos modificados de Fórmula (II) o un polímero que contiene azufre con extremos modificados, que es el producto de reacción de cualquiera una de las reacciones que se desvelan en el presente documento y al menos un agente de curado que es reactivo con el polímero que contiene azufre con extremos modificados.

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

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un politioéter que tiene la estructura:



en la que R¹ se selecciona de un alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, cicloalquilalcanodiilo C₆₋₁₀, -[-(CH₂)_s-X-]q-(-CH₂)_r- y -[-(CH₂)_s-X-]q-(-CH₂)_r- en la que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo; R² se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, cicloalquilalcanodiilo C₆₋₁₀ y -[-(CH₂)_s-X-]q-(-CH₂)_r-; X se selecciona entre O, S y -NR-, donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo; t es un número entero seleccionado de 0 a 10; u es un número entero seleccionado de 1 a 60; s es un número entero seleccionado de 2 a 6; q es un número entero seleccionado de 1 a 5 y r es un número entero seleccionado de 2 a 10. Dichos politioéteres se describen en la patente de EE.UU. n.º 6.172.179. El uno o más polímeros adicionales que contienen azufre pueden ser difuncionales o multifuncionales, por ejemplo, que tienen de 3 a 6 grupos terminales, o una mezcla de los mismos.

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

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

Los agentes de curado adecuados en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen composiciones que pueden reaccionar con los grupos terminales del polímero que contiene azufre de Fórmula (II) o como se proporciona mediante las reacciones que se desvelan en el presente documento, tales como los compuestos que son reactivos con grupos hidroxilo, grupos vinilo, grupos epoxi, grupos tiol, grupos amina, o grupos isocianato.

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

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

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

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

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

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

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

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

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden contener uno o más tipos diferentes de carga. Las cargas adecuadas incluyen las comúnmente conocidas en la técnica, que incluyen cargas inorgánicas, tales como negro de carbón y carbonato de calcio (CaCO₃), y cargas ligeras. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la patente de EE.UU. n.º 6.525.168. En determinadas realizaciones, una

composición incluye del 5 % en peso al 60 % en peso de la carga o combinación de cargas, del 10 % en peso al 50 % en peso, y en determinadas realizaciones, del 20 % en peso al 40 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

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

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

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

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

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

30 Los ejemplos de tintes incluyen, aunque sin limitación, los que tienen base de disolvente o de agua tales como verde o azul ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, y quinacridona.

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

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

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

65

ES 2 713 554 T3

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Como se usa en este documento, la expresión "resistente al combustible" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, tal como un sellador, que tenga porcentaje en volumen de hinchado no superior al 40 %, en algunos casos no superior al 25 %, en algunos casos no superior al 20 %, en otros casos más no superior al 10 %, después de la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) la presión ambiental en un Jet Reference Fluid (JRF) Tipo I de acuerdo con métodos similares a los descritos en las normas ASTM D792 (American Society for Testing and Materials) o AMS 3269

(Aerospace Material Specification, Jet Reference Fluid JRF Type I, que se utiliza en la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (véase la norma AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989, §3.1.1 etc., disponible de la SAE (Society of Automotive Engineers)): tolueno: 28 ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 ± 1 % en volumen; isooctano: 38 ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: $1 \pm 0,005$ % en volumen.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellador, que muestra una resistencia a la tracción de al menos 2,76 MPa (400 psi) y un alargamiento a la tracción de al menos el 100 % cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma AMS 3279, §3.3. 17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, §7.7.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellador, que presenta una resistencia a la cizalladura con solapamiento mayor de 1,38 MPa (200 psi) y en algunos casos de al menos 2,76 MPa a (400 psi cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma SAE AS5127/1 párrafo 7.8.

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

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

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 determinados polímeros que contienen azufre. Resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse muchas modificaciones, tanto en materiales como en métodos, sin apartarse del alcance de la divulgación.

Ejemplo 1

Síntesis de polímero trifuncional que contiene azufre

Se cargó tiodiglicol (1.215,81 g), paraformaldehído (95 % de pureza) (300,63 g), AMBERLYST™ 15 (212.80 g, Dow Chemical Company), 1,3,5-tris(2-hidroxietil) isocianurato (13,14 g, Aldrich), y tolueno (500 ml) en un matraz de fondo redondo de 3 litros, de 4 bocas. El matraz estaba equipado con una manta calefactora, termopar, controlador de temperatura, y un adaptador Dean-Stark provisto de un condensador de reflujo, un embudo de adición y una entrada para nitrógeno con presión positiva. Durante este periodo, el agua recogida se eliminó periódicamente del adaptador Dean-Stark. Se inició la agitación con nitrógeno y el lote se calentó a 120 °C y se mantuvo a 120 °C durante aproximadamente 10 horas. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró por succión a través de un embudo Buchner de placa fritada gruesa (volumen de 600 ml) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre la placa fritada. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. El filtrado se extrajo, a continuación, *in vacuo* usando un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador giratorio, 6,7 hPa (5 torr) vació final, baño de agua a 90 °C). Se obtuvo un polímero viscoso (993,53 g) de color amarillo. El polímero poliformial resultante tuvo un número de hidroxilo de 25,3 y una viscosidad de 21,4 Pa·s (214 poise).

Ejemplo 2

Síntesis de polímero trifuncional que contiene azufre

Se cargó tiodiglicol (1.209,67 g), paraformaldehído (95 % de pureza) (300,48 g), AMBERLYST™ 15 (26.18 g, Dow Chemical Company), 1,3,5-tris(2-hidroxietil) isocianurato (20,9 g, Aldrich), y tolueno (500 ml) en un matraz redondo de 3 litros, de 4 bocas. El matraz estaba equipado con una manta calefactora, termopar, controlador de temperatura, y un adaptador Dean-Stark provisto de un condensador de reflujo, un embudo de adición y una entrada para

nitrógeno con presión positiva. Durante este periodo, el agua recogida se eliminó periódicamente del adaptador Dean-Stark. Se inició la agitación con nitrógeno y el lote se calentó a 120 °C y se mantuvo a 120 °C durante aproximadamente 10 horas. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró por succión a través de un embudo Buchner de placa fritada gruesa (volumen de 600 ml) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre la placa fritada. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. El filtrado se extrajo, a continuación, *in vacuo* usando un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador giratorio, 6,7 hPa (5 torr) vació final, baño de agua a 90 °C). Se obtuvo un polímero viscoso (953,33 g) de color amarillo. El polímero poliformial resultante tuvo un número de hidroxilo de 22,8 y una viscosidad de 37,7 Pa·s (377 poise).

10 Ejemplo 3

Síntesis de polímero trifuncional que contiene azufre

15 Se cargó tioglicol (1.197,45 g), paraformaldehído (95 % de pureza) (300,83 g), AMBERLYST™ 15 (213.06 g, Dow Chemical Company), 1,3,5-tris(2-hidroxietil) isocianurato (52,58 g, Aldrich), y tolueno (500 ml) en un matraz redondo de 3 litros, de 4 bocas. El matraz estaba equipado con una manta calefactora, termopar, controlador de temperatura, y un adaptador Dean-Stark provisto de un condensador de reflujo, un embudo de adición y una entrada para nitrógeno con presión positiva. Durante este periodo, el agua recogida se eliminó periódicamente del adaptador Dean-Stark. Se inició la agitación con nitrógeno y el lote se calentó a 120 °C y se mantuvo a 120 °C durante aproximadamente 10 horas. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró por succión a través de un embudo Buchner de placa fritada gruesa (volumen de 600 ml) con un papel de filtro Whatman GF/A de 9,0 cm de diámetro sobre la placa fritada. El matraz y la torta del filtro se lavaron con 500 ml de tolueno. Se obtuvo un filtrado. El filtrado se extrajo, a continuación, *in vacuo* usando un matraz de fondo redondo de 2 l (evaporador giratorio, 6,7 hPa (5 torr) vació final, baño de agua a 90 °C). Se obtuvo un polímero viscoso (1.039,64 g) de color amarillo. El polímero poliformial resultante tuvo un número de hidroxilo de 23,2 y una viscosidad de 94,2 Pa·s (942 poise).

30 Ejemplo 4

Polímero que contiene azufre terminado en acrilato

35 El polímero que contiene azufre del Ejemplo 1 (222,40 g) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada de nitrógeno con presión positiva, y un agitador mecánico (paletas y cojinetes de PTFE). El polímero se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido por la adición de metacrilato de isocianatoetilo (15,68 g) y una solución al 0,05 % dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (2,51 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. El polímero terminado en acrilato resultante (222,08 g) tuvo una viscosidad de 29,9 Pa·s (299 poise).

40 Ejemplo 5

Polímero que contiene azufre terminado en acrilato

45 El polímero que contiene azufre del Ejemplo 2 (247,26 g) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada de nitrógeno con presión positiva, y un agitador mecánico (paletas y cojinetes de PTFE). El polímero se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido por la adición de metacrilato de isocianatoetilo (15,61 g) y una solución al 0,05 % dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (2,66 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. El polímero terminado en acrilato resultante (242,14 g) tuvo una viscosidad de 43,9 (439 poise).

Ejemplo 6

Polímero que contiene azufre terminado en acrilato

55 El polímero que contiene azufre del Ejemplo 3 (243,71 g) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada de nitrógeno con presión positiva, y un agitador mecánico (paletas y cojinetes de PTFE). El polímero se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido por la adición de metacrilato de isocianatoetilo (15,58 g) y una solución al 0,05 % dilaurato de dibutilestano disuelto en metil etil cetona (2,74 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 5 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. El polímero terminado en acrilato resultante (226,09 g) tuvo una viscosidad de 102,6 Pa·s (1.026 poise).

65 Ejemplo 7

Polímero que contiene azufre terminado en TMI

El polímero que contiene azufre del Ejemplo 1 (222,6 g) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada de nitrógeno con presión positiva, y un agitador mecánico (paletas y cojinetes de PTFE). El polímero se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de isocianato de 3-isopropenil- α , α -dimetilbencilo (TMI) (20,25 g, Cytec Industries) y una solución al 0,05 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (2,47 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 6 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. El polímero terminado en TMI resultante (217,32) tuvo una viscosidad de 37,8 Pa·s (378 poise).

Ejemplo 8**Polímero que contiene azufre terminado en TMI**

El polímero que contiene azufre del Ejemplo 3 (243,70 g) se introdujo en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. El matraz estaba equipado con una manta, termopar, controlador de temperatura, una entrada de nitrógeno con presión positiva, y un agitador mecánico (paletas y cojinetes de PTFE). El polímero se agitó a aprox. 200 rpm y se calentó a 76,6 °C (170 °F), seguido de la adición de isocianato de 3-isopropenil- α , α -dimetilbencilo (20,18 g, Cytec Industries) y una solución al 0,05 % de dilaurato de dibutilestaño disuelto en metil etil cetona (2,62 g). La mezcla de reacción se mantuvo a 76,6 °C durante 6 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. El polímero terminado en TMI resultante (230,42 g) tuvo una viscosidad de 126,1 Pa·s (1,261 poise).

Ejemplo 9**Curado del polímero que contiene azufre terminado en acrilato**

La reacción de curado se llevó a cabo en un recipiente de plástico de 100-g equipado con una tapa. El polímero que contiene azufre terminado en acrilato del Ejemplo 4 (40,8 g) e IRGACURE[®] 2022 (0,2 g, 0,5 % en peso) se mezclaron manualmente en el recipiente. A continuación, el recipiente se introdujo en un mezclador dinámico (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 min a 2.300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa circular (diámetro de 5 pulgadas (12,7 cm)) metálica pretrada con Valspar Mold Release 225), y se colocó bajo radiación ultravioleta (UV) durante 30 s, tiempo después del cual, el polímero había curado por completo. Se usó una unidad de curado Super Six (Fusion Systems Inc.) para proporcionar la radiación UV. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla 300 W H, que producía longitudes de onda UV comprendidas en el intervalo de 200 nm a 450 nm. Una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medido usando un UV power puck (EIT, Inc., Sterling, VA) se aplicó a la composición polimérica. Se obtuvo un disco de 1,27 cm (½ pulgada) de espesor de polímero curado. La dureza del polímero se midió con un durómetro para que sea 53 Shore A. La dureza de determinó según la norma ASTM D 2240.

Ejemplo 10**Curado del polímero que contiene azufre terminado en acrilato**

La reacción de curado se llevó a cabo en un recipiente de plástico de 100-g equipado con una tapa. El polímero que contiene azufre terminado en acrilato del Ejemplo 5 (40,8 g) e IRGACURE[®] 2022 (0,2 g, 0,5 % en peso) se mezclaron manualmente en el recipiente. A continuación, el recipiente se introdujo en un mezclador dinámico (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 min a 2.300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa circular (diámetro de 5 pulgadas (12,7 cm)) metálica pretrada con Valspar Mold Release 225), y se colocó bajo radiación ultravioleta (UV) durante 30 s, tiempo después del cual, el polímero había curado por completo. Se usó una unidad de curado Super Six (Fusion Systems Inc.) para proporcionar la radiación UV. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla 300 W H, que producía longitudes de onda UV comprendidas en el intervalo de 200 nm a 450 nm. Una dosis total de 3,103 J/cm² de energía UV, medido usando un UV power puck (EIT, Inc., Sterling, VA) se aplicó a la composición polimérica. Se obtuvo 1,27 cm (½ pulgada) de espesor de polímero curado. La dureza del polímero se midió con un durómetro para que sea 51 Shore A. La dureza de determinó según la norma ASTM D 2240.

Ejemplo 11**Curado del polímero que contiene azufre terminado en acrilato**

La reacción de curado se llevó a cabo en un recipiente de plástico de 100-g equipado con una tapa. El polímero que contiene azufre terminado en acrilato del Ejemplo 6 (40,8 g) e IRGACURE[®] 2022 (0,2 g, 0,5 % en peso) se mezclaron manualmente en el recipiente. A continuación, el recipiente se introdujo en un mezclador dinámico (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 1 min a 2.300 rpm. El polímero se vertió sobre una tapa circular (diámetro de 12,7 cm (5 pulgadas)) metálica (pretratada con Valspar Mold Release 225) y se colocó bajo radiación ultravioleta (UV) durante 30 s, tiempo después del cual, el polímero había curado por completo. Se usó una unidad de curado Super Six (Fusion Systems Inc.) para proporcionar la radiación UV. La unidad de curado estaba equipada con una bombilla 300 W H, que producía longitudes de onda UV comprendidas en el intervalo de 200 nm a 450 nm. Una dosis total de

3,103 J/cm² de energía UV, medido usando un UV power puck (EIT, Inc., Sterling, VA) se aplicó a la composición polimérica. Se obtuvo un disco de 1,27 cm (½ pulgada) de espesor de polímero curado. La dureza del polímero se midió con un durómetro para que sea 54 Shore A. La dureza de determinó según la norma ASTM D 2240.

5 Ejemplo 12

Curado del polímero que contiene azufre terminado en TMI

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

20 Ejemplo 13

Curado del polímero que contiene azufre terminado en TMI

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

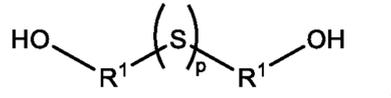
35 Por último, debe apreciarse que hay maneras alternativas de implementar la presente invención. En consecuencia, las presentes realizaciones deben considerarse como ilustrativas y no como restrictivas. Además, las reivindicaciones no se limitan a los detalles proporcionados en el presente documento, y tienen el derecho de su ámbito más amplio y los equivalentes de los mismos.

REIVINDICACIONES

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

- 5 (a) un diol que contiene azufre;
 (b) un poliol que contiene al menos tres grupos hidroxilo por molécula de poliol; y
 (c) un reactivo seleccionado entre un aldehído, una cetona y una combinación de los mismos.

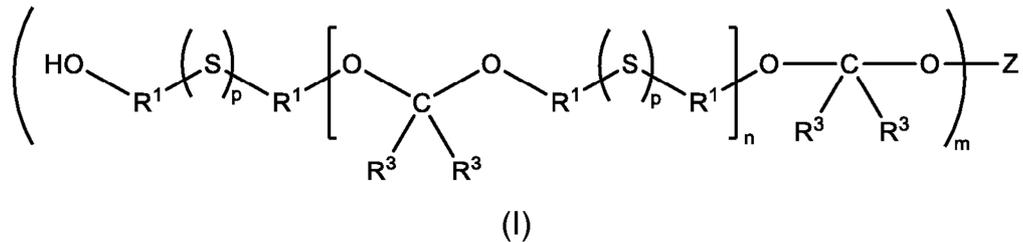
10 2. El polímero que contiene azufre de la reivindicación 1, en donde el diol que contiene azufre comprende la estructura:



en donde:

- 15 p se selecciona entre 1 y 2; y
 cada R¹ es independientemente alcanodiilo C₂₋₆; o
 el poliol comprende de 3 a 6 grupos hidroxilo por molécula.

20 3. El polímero que contiene azufre de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene la estructura de Fórmula (I):

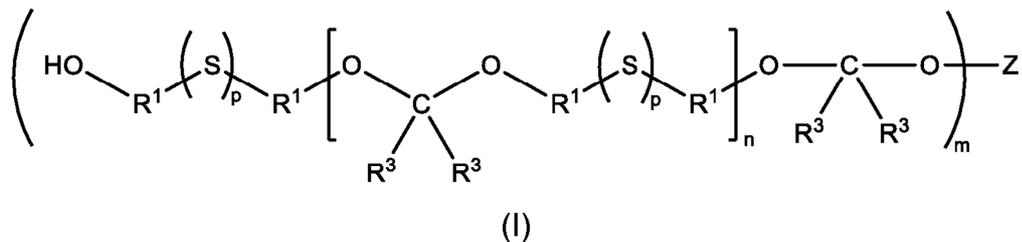


en donde:

- 25 cada n es un número entero seleccionado entre 1 y 50;
 m es un número entero seleccionado de 3 a 6;
 cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2;
 cada R¹ es independientemente alcanodiilo C₂₋₆;
 30 cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆, fenilalquilo C₇₋₁₂, fenilalquilo C₇₋₁₂ sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂ y arilo C₆₋₁₂ sustituido; y
 Z representa el núcleo de un poliol precursor m-valente Z(OH)_m.

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

- (a) un polímero que contiene azufre de Fórmula (I);



en donde:

- 45 cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50;
 m es un número entero seleccionado de 3 a 6;
 cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2;

cada R^1 es independientemente alcanodiilo C_{2-6} ;
 cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} , fenilalquilo C_{7-12} , fenilalquilo C_{7-12} sustituido, cicloalquilalquilo C_{6-12} , cicloalquilalquilo C_{6-12} sustituido, cicloalquilo C_{3-12} , cicloalquilo C_{3-12} sustituido, arilo C_{6-12} y arilo C_{6-12} sustituido; y
 Z representa el núcleo de un poliol precursor m-valente $Z(OH)_m$. y

(b) un compuesto seleccionado entre:

un compuesto que comprende un grupo vinilo y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo del polímero de Formula (I);
 un compuesto que comprende un grupo sililo y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo del polímero de Formula (I);
 un compuesto que comprende un grupo epoxi y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo del polímero de Formula (I);
 un compuesto que comprende un grupo isocianato y un grupo que es reactivo con los grupos hidroxilo del polímero de Formula (I);
 un compuesto que comprende un grupo amino y un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo isocianato, un grupo que es reactivo con un grupo etilénicamente insaturado y un grupo que es reactivo con un tosilato; y
 un compuesto seleccionado entre mercaptoalcanol, un hidrosulfuro de metal y un ditiol.

5. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 4, en donde:

(I)

(b) es un compuesto que comprende un grupo amino y un grupo seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo isocianato, un grupo que es reactivo con un grupo etilénicamente insaturado y un grupo que es reactivo con un tosilato; y los reactivos comprenden además
 (c) un compuesto seleccionado entre diisocianato, un monoisocianato etilénicamente insaturado activado y un tosilato; o en donde:

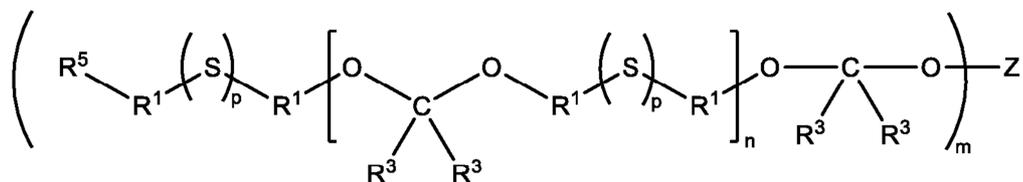
(II)

(b) está seleccionado entre un grupo mercaptoalcanol, un hidrosulfuro de metal y un ditiol; y los reactivos comprenden además
 (c) un compuesto seleccionado entre diisocianato, tiourea, un monoisocianato etilénicamente insaturado y un tosilato; o

(III)

(b) comprende un segundo compuesto que contiene un grupo terminal seleccionado entre un grupo vinilo, un grupo sililo, un grupo epoxi y un grupo isocianato; y un grupo terminal seleccionado entre un grupo que es reactivo con un grupo isocianato, un grupo etilénicamente insaturado y un tosilato; y los reactivos comprenden además
 (c) un compuesto seleccionado entre diisocianato, un monoisocianato etilénicamente insaturado y un tosilato.

6. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de acuerdo con la reivindicación 4 que tiene la Fórmula (II):



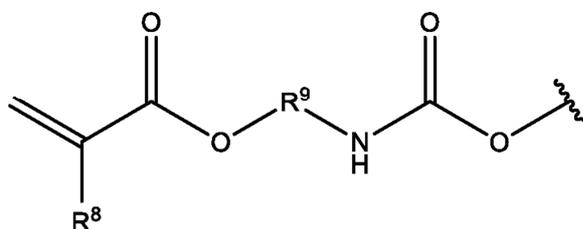
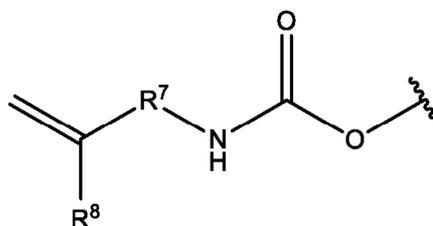
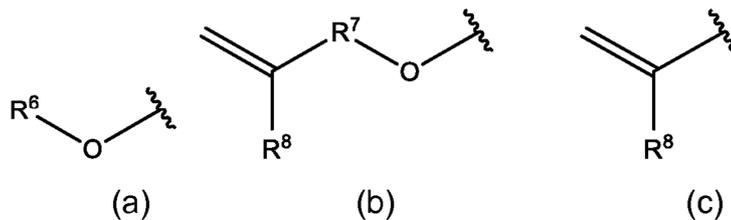
(II)

en donde:

cada n es un número entero seleccionado de 1 a 50;
 m es un número entero seleccionado de 3 a 6;
 cada p se selecciona independientemente entre 1 y 2;
 cada R^1 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{2-6} ;
 cada R^3 se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} , fenilalquilo C_{7-12} , fenilalquilo C_{7-12}

sustituido, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂ sustituido, arilo C₆₋₁₂ y arilo C₆₋₁₂ sustituido; cada R⁵ es OR⁵, en donde R⁵ se selecciona independientemente entre un grupo terminado en vinilo, un grupo terminado en sililo, un grupo terminado en amina, un grupo terminado en epoxi, un grupo terminado en tiol y un grupo terminado en isocianato; y Z representa el núcleo de un poliol precursor m-valente Z(OH)_m.

7. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 6, en donde cada R⁵ se selecciona de un grupo terminado en vinilo de Fórmula (a), Fórmula (b), Fórmula (c), Fórmula (d) y Fórmula (e):



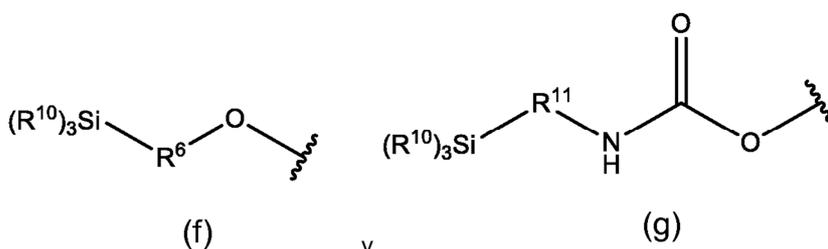
(d)

(e)

en donde:

cada R⁶ es un resto derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado; cada R⁷ se selecciona de alcanodiilo C₂₋₆ y heteroalcanodiilo C₂₋₆; cada R⁸ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁₋₆ y fenilo; y cada R⁹ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, heteroalcanodiilo C₂₋₆, arenodiilo C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, heteroarenodiilo C₆₋₁₂, heteroarenodiilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, alcanoarendiilo C₇₋₁₈, heteroalcanoarendiilo C₇₋₁₈ sustituido, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ y alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ sustituido.

8. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 6, en donde cada R⁵ se selecciona entre un grupo terminado en sililo de Fórmula (f) y Fórmula (g):

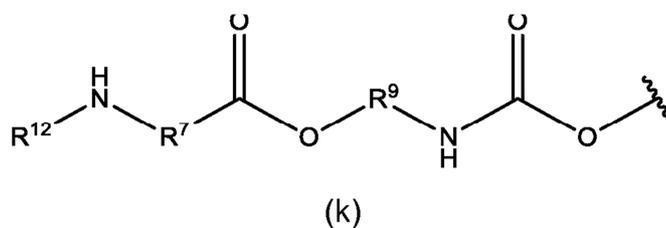
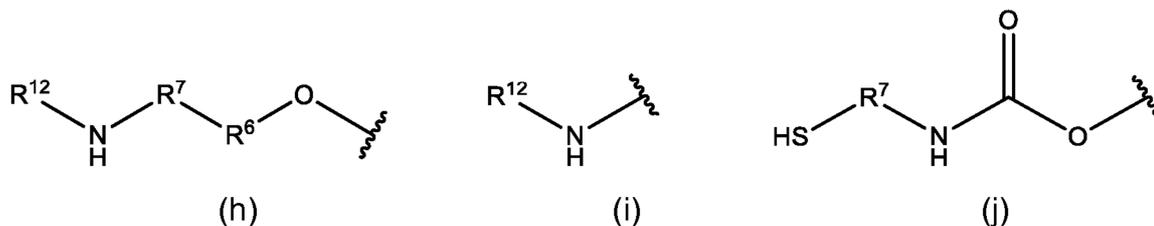


y

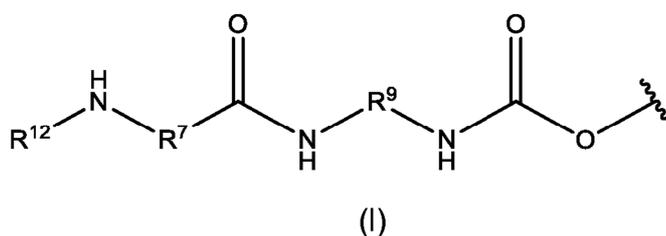
en donde:

- 5 cada R⁶ se deriva de un monoisocianato etilénicamente insaturado;
 cada R¹⁰ se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, cicloalquilo C₅₋₆, cicloalquilalquilo C₆₋₁₂, fenilo y fenilalquilo C₇₋₁₂; en donde al menos uno de R¹⁰ es alcoxi C₁₋₆; y
 cada R¹¹ es alcanodiilo C₁₋₆.

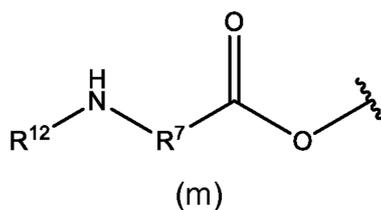
- 10 9. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 6, en donde cada R⁵ se selecciona de un grupo terminado en amina de Fórmula (h), Fórmula (i), Fórmula (j), Fórmula (k), Fórmula (l) y Fórmula (m):



15



y

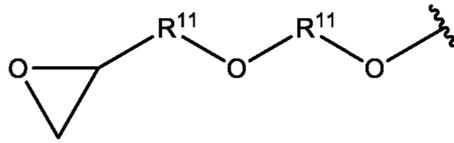


20

en donde:

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

- 35 10. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 6, en donde cada R⁵ se selecciona de un grupo terminado en epoxi de Fórmula (n):

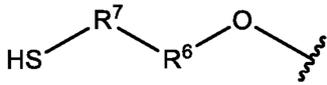


(n)

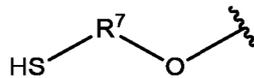
en donde:

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

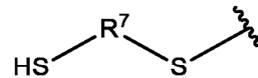
5 11. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 6, en donde cada R^5 se selecciona de un grupo terminado en tiol de Fórmula (o), Fórmula (p), Fórmula (q), Fórmula (r), Fórmula (s), Fórmula (t), Fórmula (u) y Fórmula (v):



(o)



(p)

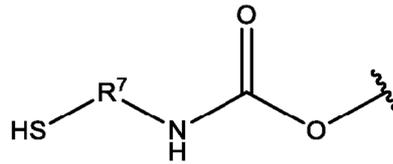


(q)

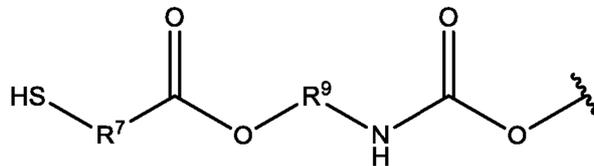
10



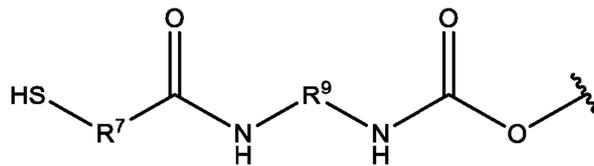
(r)



(s)

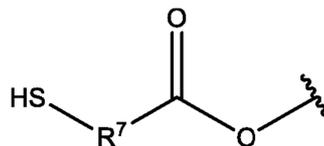


(t)



(u)

15 y



(v)

20 en donde:

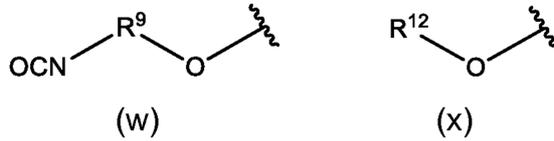
cada R^6 se selecciona de un resto derivado de un diisocianato y un resto derivado de un monoisocianato etilénicamente insaturado;

cada R^7 se selecciona de alcanodiilo C_{2-14} y heteroalcanodiilo C_{2-14} ; y

25 cada R^9 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , heteroalcanodiilo C_{2-6} , arenodiilo C_{6-12} , arenodiilo C_{6-12} sustituido, heteroarenodiilo C_{6-12} , heteroarenodiilo C_{6-12} sustituido, cicloalcanodiilo C_{3-12} , cicloalcanodiilo C_{3-12} sustituido,

heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, alcanoarendiilo C₇₋₁₈, heteroalcanoarendiilo C₇₋₁₈ sustituido, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ y alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ sustituido.

12. El polímero que contiene azufre con extremos modificados de la reivindicación 6, en donde cada R⁵ se selecciona entre un grupo terminado en isocianato de Fórmula (w) y Fórmula (x):



en donde:

10 cada R⁹ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, heteroalcanodiilo C₂₋₆, arendiilo C₆₋₁₂, arendiilo C₆₋₁₂ sustituido, heteroarendiilo C₆₋₁₂, heteroarendiilo C₆₋₁₂ sustituido, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂, heterocicloalcanodiilo C₃₋₁₂ sustituido, alcanoarendiilo C₇₋₁₈, heteroalcanoarendiilo C₇₋₁₈ sustituido, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ y alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈ sustituido; y
 15 cada R¹² es un grupo derivado de un diisocianato.

13. Una composición que comprende el polímero que contiene azufre con extremos modificados de las reivindicaciones 4 u 6; y un agente de curado que puede reaccionar con el polímero que contiene azufre con extremos modificados de las reivindicaciones 4 y 6 respectivamente.

20

14. Una abertura sellada con un sellador que comprende la composición de la reivindicación 13.