

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 202**

51 Int. Cl.:

C08G 59/32 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/06 (2006.01)
C08G 59/30 (2006.01)
C07D 251/34 (2006.01)
C07D 303/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2013 PCT/US2013/046552**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13192297**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2013 E 13733193 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2864389**

54 Título: **Epoxis polifuncionales que contienen azufre y composiciones de los mismos**

30 Prioridad:

21.06.2012 US 201213529208

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

28.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BLACKFORD, TIMOTHY;
CAI, JUEXIAO;
KELEDJIAN, RAQUEL;
LIN, RENHE;
LOZANO, JOSE;
RAO, CHANDRA, B. y
VIRNELSON, BRUCE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 718 202 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

Epoxis polifuncionales que contienen azufre y composiciones de los mismos

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere a epoxis polifuncionales que contienen azufre y a composiciones que comprenden los epoxis polifuncionales que contienen azufre. Los epoxis polifuncionales que contienen azufre divulgados pueden usarse como agentes de curado y combinarse con politioéteres y/o polisulfuros para proporcionar sellantes útiles en aplicaciones aeroespaciales.

Antecedentes

Los agentes de curado epoxi se usan para el curado de polímeros terminados tiol que contienen azufre, tales como politioéteres y polisulfuros. Algunos ejemplos de dichos sistemas se divulgan en las Publicaciones de Estados Unidos n° 2005/0010003, 2006/0270796, 2007/0287810, 2009/0326167 y 2010/036063. Estos sistemas son útiles como sellantes y pueden satisfacer los requisitos de comportamiento demandados por la industria aeroespacial.

Es deseable que el peso de los componentes usados en los vehículos de aviación sea reducido, cuando sea posible. Como se usan sellantes en todo el vehículo de aviación, puede realizarse una significativa reducción en el peso mediante el uso de sellantes de baja densidad. Es bien conocido que el peso de un sellante, de un recubrimiento o de otra composición puede reducirse mediante la introducción de agentes de relleno de baja densidad. Sin embargo, la inclusión de agentes de relleno adicionales en una composición polimérica puede reducir, desestabilizar y/o afectar de otro modo a la red del polímero curado, de forma que el comportamiento de la composición curada está comprometido, especialmente tras su exposición al combustible. Por ejemplo, en ciertas composiciones poliméricas que contienen azufre curadas con epoxi, la adición de agentes de relleno de baja densidad puede reducir el alargamiento de la composición curada.

Sumario

Como resultado, es deseable proporcionar composiciones poliméricas curables con epoxi de baja densidad que contienen azufre que tienen un comportamiento mejorado que incluye unas propiedades físicas tales como un alargamiento mejorado. Para conseguir este objetivo, se proporcionan epoxis polifuncionales que contienen azufre que, cuando se usan como un agente de curado en composiciones de baja densidad, proporcionan un aumento en el alargamiento, y en particular un aumento en el alargamiento después de la exposición al combustible de aviación.

Se proporcionan epoxis polifuncionales que contienen azufre que comprenden los productos de reacción de los reactivos que comprenden: (a) un compuesto polifuncional que tiene al menos tres grupos terminales reactivos con un grupo tiol; (b) un ditiol; y (c) un epóxido que comprende un grupo epoxi y un grupo que es reactivo con un grupo tiol.

Se proporcionan epoxis polifuncionales que contienen azufre de Fórmula (1):



en la que

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

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

cada X se selecciona independientemente entre $-O-$, $-S-$ y $-NR-$ en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10;

cada $-A'$ representa un resto formado por la reacción del compuesto A con un grupo tiol, en la que el compuesto A es un epóxido que comprende un grupo epoxi y un grupo que es reactivo con un grupo tiol;

B representa un núcleo de un compuesto polifuncional z valente, $B(-V)_z$, en la que:

z es un número entero de 3 a 6; y

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

cada $-V'$ representa un resto formado por la reacción de cada $-V$ con un grupo tiol.

Se proporcionan epoxis polifuncionales que contienen azufre que comprenden los productos de reacción de los

reactivos que comprenden (a) un compuesto polifuncional que tiene al menos tres grupos terminales reactivos con un grupo tiol; (b) un ditiol; y (c) un epóxido que comprende un grupo epoxi y un grupo que es reactivo con un grupo tiol.

5 En un primer aspecto, se divulgan composiciones que comprenden (a) un polímero que contiene azufre; y (b) un agente de curado que comprende un epoxi polifuncional que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación.

10 En un segundo aspecto, se divulgan sellantes y sellantes curados que comprenden una composición que comprende un epoxi polifuncional que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación.

En un tercer aspecto, se divulgan aberturas selladas con un sellante que comprenden una composición que comprende un epoxi polifuncional que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación.

15 En un cuarto aspecto se divulgan métodos de sellado de una abertura que comprenden: (a) la aplicación de un sellante que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación a al menos una superficie que define la abertura; (b) el ensamblaje de las superficies que definen la abertura; y (c) el curado del sellante para proporcionar la abertura sellada.

20 Descripción detallada Definiciones

25 Para los propósitos de la siguiente descripción, debe entenderse que las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación pueden asumir varias variaciones y secuencias de etapas alternativas, excepto donde expresamente se especifique lo contrario. Además, salvo en los ejemplos, o donde se indique de otro modo, se entiende que todas las cifras que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, están modificadas en todos los casos por el término "aproximadamente." Consecuentemente, salvo que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se vayan a obtener. Finalmente, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debería ser interpretado al menos a la luz de la cifra de los dígitos significativos indicados, y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo habituales.

35 A pesar de que los intervalos y los parámetros numéricos que establecen el amplio ámbito de las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación son aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos están indicados de la forma más precisa posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores resultantes necesariamente de la variación típica que se encuentra en sus respectivas mediciones de prueba.

40 También, debería entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos englobados en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de entre "1 y 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" salvo que específicamente se establezca de otro modo, a pesar de que "y/o" pueda usarse explícitamente en ciertos casos.

50 Un guión ("-") que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de unión para un sustituyente o entre dos átomos. Por ejemplo, -CONH₂ está unido a otro resto químico a través del átomo de carbono.

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

60 "Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarbonado 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 ciertas realizaciones, cada grupo cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo es C₃₋₆, C₅₋₆ y en ciertas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En ciertas realizaciones, cada grupo alquilo y/o alcanodiilo es C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃ y en ciertas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo o etano-1,2-diilo. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcanocicloalcano C₄₋₁₈, alcanocicloalcano C₄₋₁₆, alcanocicloalcano C₄₋₁₂, alcanocicloalcano C₄.

8, alcanocicloalcano C₆₋₁₂, alcanocicloalcano C₆₋₁₀ y en ciertas realizaciones, alcanocicloalcano C₆₋₉. Algunos ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.

5 “Alcanocicloalcanodiilo” se refiere a un dirradical de un grupo alcanocicloalcano. En ciertas realizaciones, el grupo alcanocicloalcanodiilo es alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₆, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₂, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₂, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, y en ciertas realizaciones, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₉. Algunos ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexan-1,5-diilo y ciclohexilmetan-4,4'-diilo.

10 Un grupo “alquenilo” se refiere a un grupo (R)₂C=C(R)₂ o -RC=C(R)₂ donde el grupo alquenilo es un grupo terminal y está unido a una molécula mayor. En dichas realizaciones, cada R puede seleccionarse entre, por ejemplo, hidrógeno y alquilo C₁₋₃. En ciertas realizaciones, cada R es hidrógeno y un grupo alquenilo tiene la estructura -CH=CH₂.

15 “Alcoxi” se refiere a un grupo -OR donde R es alquilo según se define en el presente documento. Algunos ejemplos de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. En ciertas realizaciones, el grupo alcoxi es alcoxi C₁₋₈, alcoxi C₁₋₆, alcoxi C₁₋₄ y en ciertas realizaciones, alcoxi C₁₋₃.

20 “Alquilo” se refiere a un monorradical de un grupo hidrocarbonado acíclico saturado, ramificado o de cadena lineal que tiene, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono o de 1 a 3 átomos de carbono. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En ciertas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄ y, en ciertas realizaciones, alquilo C₂₋₃. Algunos ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo, y similares. En ciertas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄ y en ciertas realizaciones, alquilo C₂₋₃.

30 “Cicloalcanodiilo” se refiere a un grupo hidrocarbonado dirradical saturado monocíclico o policíclico. En ciertas realizaciones, el grupo cicloalcanodiilo es cicloalcanodiilo C_{3-C12}, cicloalcanodiilo C₃₋₈, cicloalcanodiilo C₃₋₆ y en ciertas realizaciones, cicloalcanodiilo C₅₋₆. Algunos ejemplos de grupos cicloalcanodiilo incluyen ciclohexano-1,4-diilo, ciclohexano-1,3-diilo y ciclohexano-1,2-diilo.

35 “Cicloalquilo” se refiere a un grupo monorradical hidrocarbonado saturado monocíclico o policíclico. En ciertas realizaciones, el grupo cicloalquilo es cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₆ y en ciertas realizaciones, cicloalquilo C₅₋₆.

“Heteroalcanodiilo” se refiere a un grupo alcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono están sustituidos por un heteroátomo, tal como N, O, S o P. En ciertas realizaciones del heteroalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

40 “Heterocicloalcanodiilo” se refiere a un grupo cicloalcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono están sustituidos por un heteroátomo, tal como N, O, S o P. En ciertas realizaciones del heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona entre N y O.

45 Un “aceptor de Michael” se refiere a un alqueno activado, tal como un grupo alquenilo próximo a un grupo aceptor de electrones tal como un grupo cetona, nitro, halo, nitrilo, carbonilo o nitro. Los aceptores de Michael son bien conocidos en la materia. Un “grupo aceptor de Michael” se refiere a un grupo alquenilo activado y a un grupo aceptor de electrones. En ciertas realizaciones, un grupo aceptor de Michael se selecciona entre una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldimina, una oxazolidina y un acrilato. En ciertas realizaciones, un grupo aceptor de Michael deriva de una vinil cetona y tiene la estructura de Fórmula (2):



donde cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno, flúor y alquilo C₁₋₃. En ciertas realizaciones, cada R es hidrógeno. En ciertas realizaciones, un aceptor de Michael o grupo aceptor de Michael no engloba acrilatos. Un “compuesto aceptor de Michael” se refiere a un compuesto que comprende al menos un aceptor de Michael. En ciertas realizaciones, un compuesto aceptor de Michael es una divinil sulfona y un grupo aceptor de Michael es vinilsulfonilo (-S(O)₂-CH₂=CH₂).

60 Según se usa en el presente documento, “polímero” se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros. Salvo que se establezca de otro modo, los pesos moleculares son los pesos moleculares medios en número para los materiales poliméricos, indicados como “Mn” según se determinan, por ejemplo, mediante una cromatografía de penetración en gel usando un patrón de poliestireno de una forma reconocida en la materia.

65 “Sustituido” se refiere a un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno están sustituidos cada uno independientemente con el mismo o diferentes sustituyentes. En ciertas realizaciones, el sustituyente se selecciona entre halógeno, -S(O)₂OH, -S(O)₂, -SH, -SR donde R es alquilo C₁₋₆, -COOH, -NO₂, -NR₂ donde cada R se

selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁₋₃, -CN, =O, alquilo C₁₋₆, -CF₃, -OH, fenilo, heteroalquilo C₂₋₆, heteroarilo C₅₋₆, alcoxi C₁₋₆ y -COR donde R es alquilo C₁₋₆. En ciertas realizaciones, el sustituyente se elige entre -OH, -NH₂ y alquilo C₁₋₃.

5 Ahora se hace referencia a ciertas realizaciones de epoxis polifuncionales, polímeros, composiciones y métodos. Las realizaciones divulgadas no pretenden ser limitantes de las reivindicaciones. Por el contrario, las reivindicaciones pretenden cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

Epoxis polifuncionales que contienen azufre

10 En ciertas realizaciones, los epoxis polifuncionales que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación tienen la estructura de Fórmula (1):



15 en la que

20 cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$; en la que:

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

30 cada -A' representa un resto formado por la reacción del compuesto A con un grupo tiol, en la que el compuesto A es un epóxido que comprende un grupo epoxi y un grupo que es reactivo con un grupo tiol;
 B representa un núcleo de un compuesto z valente polifuncional B(-V)_z, en la que:

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

35 cada -V'- representa un resto formado por la reacción de cada -V con un grupo tiol.

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

40 En ciertas realizaciones, R¹ es $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ y en ciertas realizaciones X es -O- y en ciertas realizaciones, X es -S-.

En ciertas realizaciones, donde R¹ es $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; en ciertas realizaciones, p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-; en ciertas realizaciones, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-.

45 En ciertas realizaciones, donde R¹ es $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, cada R³ es hidrógeno y en ciertas realizaciones, al menos un R³ es metilo.

50 En una cierta realización de un compuesto de Fórmula (1), cada R¹ es el mismo y en ciertas realizaciones, al menos un R¹ es diferente.

A' deriva de la reacción del compuesto A con un grupo tiol, donde A es un epóxido que comprende un grupo epoxi y un grupo que es reactivo con un grupo tiol. Algunos ejemplos de grupos que son reactivos con un grupo tiol incluyen un grupo alquenoilo, un grupo epoxi y un grupo aceptor de Michael.

55 Algunos ejemplos de compuestos que tienen un grupo alquenoilo y un grupo epoxi incluyen alil glicidil éter, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-9-deceno, 4-vinil-1-ciclohexeno 1,2-epóxido, monoepóxido de butadieno, monoepóxido de isopreno y monoepóxido de limoneno.

60 En ciertas realizaciones, A es un compuesto que tiene un grupo alquenoilo y un grupo epoxi de Fórmula (3):



donde R⁴ es alcanodiilo C₁₋₆; y -A' tiene la estructura de Fórmula (3a):

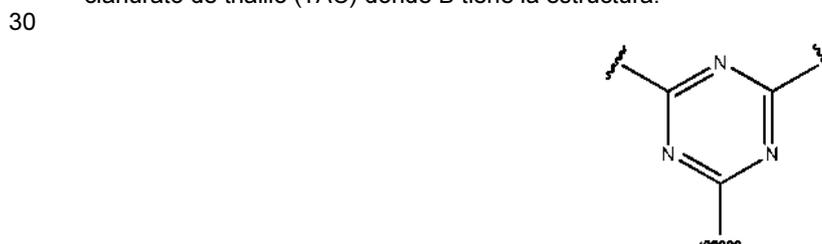


5 Algunos ejemplos de compuestos que tienen dos grupos epoxi, por ejemplo, un diepóxido, incluyen bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, etilenglicol diglicidil éter, neopentil glicol diglicidil éter, 1,6-hexanodiol diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter y dietilenglicol diglicidil éter.

10 Algunos ejemplos de compuestos que tienen un grupo aceptor de Michael y un grupo epoxi incluyen (met)acrilatos de glicidilo tales como acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo y glicidil vinil sulfonas.

15 En ciertas realizaciones de los compuestos de Fórmula (1), B representa un núcleo de un compuesto polifuncional z valente terminado en vinilo -B(-V)_z donde Z es un número entero de 3 a 6. En ciertas realizaciones, el compuesto polifuncional B(-V)_z tiene un peso molecular menor de 800 Daltons, menor de 600 Daltons, menor de 400 Daltons y en ciertas realizaciones, menor de 200 Daltons. los compuestos polifuncionales -B(-V)_z en los que z es al menos 3 pueden ser cualesquiera de los agentes de polifuncionalización útiles en la química de polimeros. En ciertas realizaciones, -B(-V)_z es trifuncional y se selecciona, por ejemplo, entre cianurato de trialilo (TAC), que es reactivo con compuestos que comprenden grupos terminales tiol, tales como 1,2,3-propanotritiol, que es reactivo con grupos terminales alilo o grupos vinil éter. También pueden emplearse agentes de polifuncionalización que tienen una funcionalidad mixta, es decir, agentes que incluyen fracciones (normalmente fracciones individuales), que reaccionan tanto con grupos tiol como vinilo. Otros agentes de polifuncionalización útiles incluyen trimetilolpropano trivinil éter y los politioles descritos en la Patente de Estados Unidos n° 4.366.307, en la Patente de Estados Unidos n° 4.609.762 y en la Patente de Estados Unidos n° 5.225.472. También pueden usarse combinaciones de agentes de polifuncionalización que tienen los mismos grupos terminales, tales como grupos tiol o grupos alilo.

25 En ciertas realizaciones, B representa un núcleo de un compuesto polifuncional z valente B(-V)_z, donde z es un número entero de 3 a 6. En ciertas realizaciones, z es 3, z es 4, z es 5 y en ciertas realizaciones z es 6. En ciertas realizaciones, un compuesto polifuncional es trifuncional. En ciertas realizaciones, un compuesto polifuncional es cianurato de trialilo (TAC) donde B tiene la estructura:

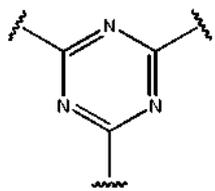


y cada -V tiene la estructura-O-CH₂-CH=CH₂.

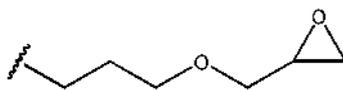
35 Cada -V es un resto que comprende un grupo terminal que es reactivo con un grupo tiol tal como, por ejemplo, un grupo alqueno, un grupo epoxi o un grupo aceptor de Michael. En ciertas realizaciones, cada V es el mismo y en ciertas realizaciones, al menos un V es diferente. En ciertas realizaciones -V se selecciona entre alqueno C₃₋₈-1-ilo y heteroalqueno C₃₋₈-1-ilo, donde el uno o más grupos hetero se selecciona entre -O- y -S-.

40 Cada -V' representa un resto formado por la reacción de un resto -V con un grupo tiol. En ciertas realizaciones, V comprende un grupo alqueno terminal seleccionado entre alqueno C₃₋₈-1-ilo y heteroalqueno C₃₋₈-1-ilo, y -V' se selecciona entre alcanodiilo C₃₋₈ y heteroalcanodiilo C₃₋₈.

45 En ciertas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), B es



cada -V' es -O-CH₂-CH₂-CH₂-; cada R¹ -S-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-S-; y cada A' es



En ciertas realizaciones, un compuesto de Fórmula (1) es 2,2'-[1,2-etanodiolbis(oxi)]bis-etanotiol (polímero con 2,4,6-tris (2-propen-1-iloxi)-1,3,5-triazina, productos de la reacción con 2-[(2-propen-1-iloxi)metil]oxirano).

5 Los epoxis polifuncionales que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación pueden usarse como un agente de curado, y por lo tanto se pretende que tengan un peso molecular menor que los epoxis polifuncionales que contienen azufre que forman el grueso de una matriz polimérica. Por ejemplo, los epoxis polifuncionales que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación pueden tener un peso molecular de entre 500 Daltons y 3.000 Daltons, de entre 600 Daltons y 2.500 Daltons, de entre 700 Daltons y 2.000 Daltons, de entre 800 Daltons y 1.800 Daltons, y, en ciertas realizaciones, de entre 900 Daltons y 1.500 Daltons.

15 En ciertas realizaciones, los epoxis polifuncionales que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación comprenden los productos de reacción de los reactivos que comprenden: (a) un compuesto polifuncional que tiene al menos tres grupos terminales reactivos con un grupo tiol; (b) un ditiol; y (c) un epóxido que comprende un grupo epoxi y un grupo que es reactivo con un grupo tiol.

20 En una cierta realización de la reacción, un compuesto polifuncional comprende tres grupos terminales reactivos con un grupo tiol, cuatro grupos terminales reactivos con un grupo tiol, cinco grupos terminales reactivos con un grupo tiol y en ciertas realizaciones, seis grupos terminales que son reactivos con un grupo tiol. En la reacción, un compuesto polifuncional puede comprender un compuesto polifuncional que tiene una única estructura, o en ciertas realizaciones, puede comprender una mezcla de compuestos polifuncionales que tienen diferentes estructuras y/o funcionalidades.

25 En ciertas realizaciones, un compuesto polifuncional es trifuncional.

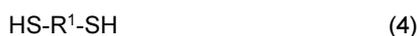
Los grupos que son reactivos con los grupos tiol incluyen grupos alqueno, grupos epoxi y grupos aceptores de Michael. Un compuesto polifuncional puede tener el mismo tipo de grupos reactivos con un grupo tiol o al menos uno de los grupos puede ser diferente.

30 Un compuesto polifuncional puede tener una funcionalidad promedio de más de 3,0, y, en ciertas realizaciones, un valor de entre 3 y 3,5, un valor de entre 3,5 y 4, un valor de entre 3 y 4, un valor de entre 3 y 5, y en ciertas realizaciones, un valor promedio de entre 3 y 6.

35 En ciertas realizaciones, un compuesto polifuncional es trifuncional, es decir, compuestos donde z es 3. Algunos agentes de trifuncionalización adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanotriol, tritioles que contienen isocianurato y combinaciones de los mismos, según se divulga en la Publicación de Estados Unidos nº 2010/0010133 en los párrafos [0102] - [0105].

40 Como resultado, los compuestos polifuncionales y los epoxis polifuncionales que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación pueden tener una amplia variedad de funcionalidades promedio. Por ejemplo, los agentes de trifuncionalización combinados con un compuesto polifuncional con una funcionalidad mayor pueden proporcionar unas funcionalidades promedio de entre 3 y 6, de entre 3 y 5, de entre 3 y 4, de entre 3,0 y 3,5 y en ciertas realizaciones, de entre 3,0 y 3,25. Unos intervalos de funcionalidad promedio más amplios pueden conseguirse mediante el uso de compuestos polifuncionales tetrafuncionales o con una funcionalidad mayor. La funcionalidad puede verse afectada y/o está determinada por factores tales como la estequiometría de los reactivos, como comprenderán los expertos en la materia.

50 En ciertas realizaciones, los ditiolos adecuados para su uso en la preparación de los epoxis polifuncionales que contienen azufre incluyen aquellos que tienen la Fórmula (4):



55 donde R^1 en la Fórmula (4) representa un grupo n -alcanodiilo C_{2-10} ; un grupo alcanodiilo C_{3-6} ramificado, que puede tener uno o más grupos laterales que pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo, y/o grupos alcoxi; un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} ; un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} ; un grupo $-[(-CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$ o un grupo $-[(-CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$ en los que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo, en la que p es un número entero que tiene un valor que varía entre 2 y 6, q es un número entero que tiene un valor que varía entre 1 y 5, r es un número entero que tiene un valor que varía entre 2 y 10, y X representa un heteroátomo, tal como O, S u otro dirradical heteroatómico bivalente; un grupo amino secundario o terciario, es decir, $-NR-$, donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En ciertas realizaciones, X se selecciona entre O y S, y por lo tanto, R^1 en la Fórmula (4) es $-[(-CH_2)_p-O-]_q-(CH_2)_r-$ o $-[(-CH_2)_p-S-]_q-(CH_2)_r-$. En ciertas realizaciones, p y r son iguales, tales como donde p y r son ambos dos, ambos 3, ambos 4,

ambos 5, o en ciertas realizaciones, ambos p y r son 6.

Algunos ejemplos de ditioles adecuados incluyen, por ejemplo, 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, dipentenodimercaptano, etilciclohexilditiol (ECHDT), dimercaptodietilsulfuro, dimercaptodietilsulfuro sustituido con metilo, dimercaptodietilsulfuro sustituido con dimetilo, dimercaptodioxaoctano, 1,5-dimercapto-3-oxapentano, y una combinación de cualquiera de los anteriores. Un ditiol puede tener uno o más grupos laterales seleccionados entre un grupo alquilo inferior (por ejemplo, C₁₋₆), un grupo alcoxi inferior y un grupo hidroxilo. Algunos grupos laterales alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, alquilo lineal C₁₋₆, alquilo ramificado C₃₋₆, ciclopentilo y ciclohexilo.

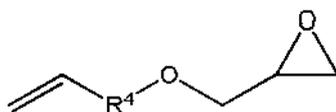
Otros ejemplos de ditioles adecuados incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (en la Fórmula (4), R¹ es $[-(\text{CH}_2)_p-\text{X}]_q-(\text{CH}_2)_r$, donde p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la Fórmula (4), R⁷ es $[-(\text{CH}_2)_p-\text{X}]_q-(\text{CH}_2)_r$, donde p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la Fórmula (4), R¹ es $[-(\text{CH}_2)_p-\text{X}]_q-(\text{CH}_2)_r$, donde p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-). También es posible el uso de ditioles que incluyen en el esqueleto de carbono tanto heteroátomos como grupos laterales alquilo, tales como grupos metilo. Dichos compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS sustituido con metilo, tales como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH₂CH₂-SH, HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH₂-SH, y DMDS sustituido con dimetilo, tales como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH(CH₃)CH₂-SH y HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH(CH₃)-SH.

Un ditiol puede incluir un único tipo de ditiol, tal como el ditiol de Fórmula (4), o una combinación de diferentes ditioles, tal como una combinación de los diferentes ditioles de Fórmula (4).

En ciertas realizaciones, un ditiol se selecciona entre 1,8-dimercapto-3,6-doxaoctano, y una combinación de cualquiera de los anteriores. En ciertas realizaciones, un ditiol es 1,8-dimercapto-3,6-doxaoctano.

Algunos epóxidos adecuados que comprenden un grupo epoxi y un grupo que es reactivo con un grupo tiol incluyen compuestos que tienen un grupo terminal epoxi y un grupo aceptor de Michael.

Algunos epóxidos adecuados que comprenden un grupo epoxi y un grupo alqueno incluyen, por ejemplo, alil glicidil éter, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-9-deceno, 4-vinil-1-ciclohexeno 1,2-epóxido, monoepóxido de butadieno, monoepóxido de isopreno y monoepóxido de limoneno. En ciertas realizaciones, un epóxido que comprende un grupo epoxi y un grupo alqueno tiene la estructura de Fórmula (3):



(3)

donde R⁴ es alcanodiilo C₁₋₆. En ciertas realizaciones, un epóxido que comprende un grupo epoxi y un grupo alqueno es un alquiléter epoxi. En ciertas realizaciones, un epóxido que comprende un grupo epoxi y un grupo alqueno es alil glicidil éter.

Algunos epóxidos adecuados que comprenden dos grupos epoxi incluyen, por ejemplo, bisfenol A diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, etilenglicol diglicidil éter, neopentil glicol diglicidil éter, 1,6-hexanodiol diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter y dietilenglicol diglicidil éter. En ciertas realizaciones, un diepóxido puede comprender un diepoxi basado en un ácido polibásico, tal como en el párrafo [0099] de la Publicación de Estados Unidos nº 2009/0326167. Algunos ejemplos de diepóxidos adecuados incluyen diepóxido de hidantoína, diglicidil éteres de bisfenol-A s, diglicidil éteres de bisfenol-F, los epóxidos de tipo Novalac tales como DEN-431 (disponible comercialmente en Dow Plastics) y resinas fenólicas insaturadas epoxidizadas, ésteres de poliol acrílico, ésteres de poliol metacrílico y cianurato de trialilo. Algunos ejemplos de epoxis basados en un ácido polibásico disponibles comercialmente incluyen Hypox® DA323 (Specialty Chemicals, Inc.), Epotuf® (Reichhold) y Heloxi® (Resolution Performance Products).

Algunos epóxidos adecuados que comprenden un grupo epoxi y un grupo aceptor de Michael incluyen, por ejemplo, glicidil (met)acrilatos tales como acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo y glicidil vinil sulfonas. En ciertas realizaciones, un compuesto polifuncional comprende cianurato de trialilo, el ditiol comprende 1,8-dimercapto-3,6-doxaoctano y el epóxido comprende alil glicidil éter. En ciertas realizaciones, un epoxi polifuncional que contiene azufre es el 2,2'-[1,2-etanodibis(oxi)]bis-etanotiol.

Algunos epoxis polifuncionales que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación son líquidos a la temperatura ambiente, y en ciertas realizaciones tienen una viscosidad a 25 °C (medida usando un viscosímetro CAP2000, a 25 °C, eje nº 6 a 50 RPM) de entre 25 poise y 200 poise, y en ciertas realizaciones, de entre 50 poise y 150 poise.

Algunos epoxis polifuncionales que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación pueden ser

preparados haciendo reaccionar en primer lugar un compuesto polifuncional con un ditiol para proporcionar un intermedio polifuncional terminado en tiol, seguido de la reacción del intermedio con un epóxido que tiene un grupo epoxi y un grupo que es reactivo con un grupo tiol. La reacción de un compuesto polifuncional y un ditiol puede ser adaptada a las químicas de los grupos reactivos terminales. En una segunda etapa puede hacerse reaccionar un intermedio de politiol con un epoxi que comprende un grupo epoxi y un segundo grupo que es reactivo con un grupo tiol. Las condiciones de la reacción se establecen de forma que el intermedio de politiol reaccione preferentemente con el grupo que es reactivo con el grupo tiol y no con el grupo epoxi, del monoepoxi. Cuando el monoepoxi comprende un grupo alqueno reactivo, un polímero polifuncional que contiene azufre puede ser el producto de la adición 1:1 del intermedio de politiol y el monoepóxido. En ciertas realizaciones, un intermedio de politiol y el monoepóxido de alqueno pueden hacerse reaccionar a una temperatura de 70 °C durante 1 hora. En ciertas realizaciones, la reacción puede estar catalizada por un catalizador de radicales libres tal como, por ejemplo, un catalizador de tipo azo, incluyendo Vazo®-57 (Du Pont), Vazo®-64 (Du Pont), Vazo®-67 (Du Pont), V-70® (Wako Specialty Chemicals) y V-65B® (Wako Specialty Chemicals). Algunos ejemplos de otros catalizadores de radicales libres son peróxidos de alquilo, tales como peróxido de t-butilo.

Los intermedios con una funcionalidad tiol proporcionados por la presente divulgación pueden prepararse, por ejemplo, mediante la combinación de al menos un compuesto polifuncional B(-V)_z y al menos un compuesto de Fórmula (4) seguido de la adición de un catalizador apropiado, y llevando a cabo la reacción a una temperatura de entre 30 °C y 120 °C, tal como a entre 70 °C y 90 °C, durante un tiempo de entre 2 y 24 horas, tal como de entre 2 y 6 horas.

Composiciones

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un epoxi polifuncional que contiene azufre. Las composiciones pueden contener uno o más tipos de epoxis polifuncionales que contienen azufre y que tienen una o más funcionalidades de grupos epoxi. En ciertas realizaciones, los epoxis polifuncionales que contienen azufre se usan como agentes de curado.

Además de un epoxi polifuncional que contiene azufre, una composición puede incluir uno o más tipos de epoxis difuncionales.

Algunos ejemplos de epoxis difuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, resinas de poliepóxido tales como diepóxido de hidantoína, diglicidil éter de bisfenol-A, diglicidil éter de bisfenol-F, epóxidos de tipo Novolac y cualquiera de las resinas epoxidizadas insaturadas y fenólicas.

En ciertas realizaciones, un epoxi difuncional contiene azufre y en ciertas realizaciones, un epoxi difuncional no contiene azufre.

En ciertas realizaciones, un epoxi polifuncional que contiene azufre puede usarse como un agente de curado en una composición que comprende uno o más polímeros que contienen azufre.

En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre se selecciona entre un politioéter, un polisulfuro y una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, el polímero que contiene azufre comprende un politioéter y en ciertas realizaciones, el polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro. El polímero que contiene azufre puede comprender una mezcla de diferentes politioéteres y/o polisulfuros, y los politioéteres y/o los polisulfuros pueden tener la misma o diferentes funcionalidades. En ciertas realizaciones, el polímero que contiene azufre tiene una funcionalidad promedio de entre 2 y 6, de entre 2 y 4, de entre 2 y 3 y en ciertas realizaciones, de entre 2,05 y 2,5. Por ejemplo, un polímero que contiene azufre puede seleccionarse entre un polímero difuncional que contiene azufre, un polímero trifuncional que contiene azufre, y una combinación de los mismos.

En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un polímero terminado en tiol tal como un politioéter terminado en tiol, un polisulfuro terminado en tiol, o una combinación de los mismos.

En ciertas realizaciones, un epoxi polifuncional que contiene azufre puede usarse como un agente de curado en una composición que comprende uno o más politioéteres terminados en tiol.

Un politioéter terminado en tiol puede comprender una mezcla de diferentes politioéteres, y los politioéteres pueden tener la misma o diferentes funcionalidades de grupos tiol. En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol tiene una funcionalidad promedio de entre 2 y 6, de entre 2 y 4, de entre 2 y 3 y en ciertas realizaciones, de entre 2,05 y 2,5. Por ejemplo, un politioéter terminado en tiol puede seleccionarse entre un polímero difuncional que contiene azufre, un polímero trifuncional que contiene azufre, y una combinación de los mismos.

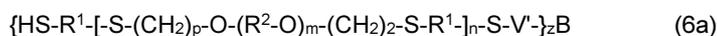
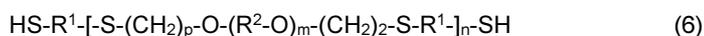
Se divulgan algunos ejemplos de politioéteres con una funcionalidad tiol, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos nº 6.172.179. En ciertas realizaciones, un politioéter con una funcionalidad tiol comprende Permapol® P3.1E, disponible en PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende (a) un esqueleto que comprende una estructura que tiene la Fórmula (5):



donde (i) cada R^1 se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo C_{3-6} ramificado, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , un grupo heterocíclico, un grupo $-[(-CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ y un grupo $-[(-CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ en los que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo; (ii) cada R^2 se selecciona independientemente entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo C_{3-6} ramificado, un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , un grupo heterocíclico y un grupo $-[(-CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$; (iii) cada X se selecciona independientemente entre O, S y un grupo $-NR^6-$, en el que R^6 se selecciona entre hidrógeno y un grupo metilo; (iv) m varía entre 0 y 50; (v) n es un número entero de 1 a 60; (vi) p es un número entero de 2 a 6; (vii) q es un número entero de 1 a 5; y (viii) r es un número entero de 2 a 10.

En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol se selecciona entre un politioéter terminado en tiol de Fórmula (6), un politioéter terminado en tiol de Fórmula (6a) y una combinación de los mismos:



en las que:

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

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5;

r es un número entero de 2 a 10;

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

cada X se selecciona independientemente entre O, S y $-NHR-$, donde

R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

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

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un compuesto polifuncional z valente, $B(-V)_z$ en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y

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

cada -V' representa un resto formado por la reacción de cada -V con un grupo tiol.

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

Pueden usarse varios métodos para la preparación de dichos politioéteres. Algunos ejemplos de politioéteres con una funcionalidad tiol adecuados y de métodos para su producción, que son adecuados para su uso en las composiciones divulgadas en el presente documento, se describen en la Patente de Estados Unidos nº 6.172.179 en la columna 2, línea 29 hasta la columna 4, línea 22; en la columna 6, línea 39 hasta la columna 10, línea 50; y en la columna 11, líneas 65 hasta la columna 12, línea 22, cuyas porciones citadas se incorporan en el presente documento como referencia. Dichos politioéteres con una funcionalidad tiol pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos terminales tiol, o polifuncionales, es decir, polímeros ramificados que tienen tres o más grupos terminales tiol. Los politioéteres con una funcionalidad tiol adecuados están disponibles en el mercado, por ejemplo, como Permapol® P3.1E de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

Los politioéteres con una funcionalidad tiol adecuados pueden producirse mediante la reacción de un divinil éter o de mezclas de divinil éteres con un exceso de ditiol o de mezclas de ditiolos. Por ejemplo, los ditiolos adecuados para su uso en la preparación de dichos politioéteres con una funcionalidad tiol incluyen aquellos que tienen la Fórmula (4), otros ditiolos divulgados en el presente documento, o combinaciones de cualquiera de los ditiolos divulgados en el presente documento.

Algunos divinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, los divinil éteres que tienen la Fórmula (7):



donde R^2 en la Fórmula (7) se selecciona entre un grupo n-alcanodiilo C_{2-6} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} y $-[(CH_2)_p-O]_q-(CH_2)_r-$, donde p es un número entero que varía entre 2 y 6, q es un número entero de 1 a 5 y r es un número entero de 2 a 10. En ciertas realizaciones de un divinil éter de Fórmula (7), R^2 es un grupo n-alcanodiilo C_{2-6} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} y en ciertas realizaciones, $-[(CH_2)_p-O]_q-(CH_2)_r-$.

Algunos divinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, los compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, tal como de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, es decir, los compuestos en los que m en la Fórmula (7) es un número entero de 1 a 4. En ciertas realizaciones, m en la Fórmula (7) es un número entero que varía entre 2 y 4. También es posible emplear mezclas de divinil éter disponibles comercialmente, mezclas que se caracterizan por un valor promedio no entero para el número de unidades de oxialcanodiilo por molécula. Por lo tanto, m en la Fórmula (7) también puede tomar unos valores de números racionales que varían entre 0 y 10,0, tales como entre 1,0 y 10,0, entre 1,0 y 4,0, o entre 2,0 y 4,0.

Algunos ejemplos de divinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, divinil éter, etilenglicol divinil éter (EG-DVE) (R^2 en la Fórmula (7) es etanodiilo y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R^2 en la Fórmula (7) es butanodiilo y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R^2 en la Fórmula (7) es hexanodiilo y m es 1), dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) (R^2 en la Fórmula (4) es etanodiilo y m es 2), trietilenglicol divinil éter (R^2 en la Fórmula (7) es etanodiilo y m es 3), tetraetilenglicol divinil éter (R^2 en la Fórmula (7) es etanodiilo y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter; monómeros de trivinil éter, tales como trimetilopropano trivinil éter; monómeros tetrafuncionales de éter, tales como pentaeritritol tetravinil éter; y combinaciones de dos o más de dichos monómeros de polivinil éter. Un polivinil éter puede tener uno o más grupos laterales seleccionados entre grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amino.

En ciertas realizaciones, los divinil éteres en los que R^2 en la Fórmula (7) es un alcanodiilo ramificado C_{3-6} pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto polihidroxi con acetileno. Algunos ejemplos de divinil éteres de este tipo incluyen compuestos en los que R^2 en la Fórmula (7) es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo tal como $-CH(CH_3)-$ (por ejemplo, mezclas de Pluriol® tales como Pluriol®E-200 divinil éter (BASF Corp., Parsippany, NJ), para los que R en la Fórmula (4) es etanodiilo y m es 3,8) o un etanodiilo sustituido con alquilo (por ejemplo, $-CH_2CH(CH_3)-$ tales como las mezclas poliméricas de DPE que incluyen DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products, Wayne, NJ)).

Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en los que R^2 en la Fórmula (7) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, tales como aquellos que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

Pueden usarse dos o más tipos de los monómeros de polivinil éter de Fórmula (7). Por lo tanto, en ciertas realizaciones, pueden usarse dos ditioles de Fórmula (4) y un monómero de polivinil éter de Fórmula (7), un ditiole de Fórmula (4) y dos monómeros de polivinil éter de Fórmula (7), dos politioles de Fórmula (4) y dos monómeros de divinil éter de Fórmula (7) y más de dos compuestos de una o de ambas fórmulas, para producir diversos politioéteres con una funcionalidad tiol.

En ciertas realizaciones, un monómero de polivinil éter comprende entre 20 y menos de 50 moles por ciento de los reactivos usados para la preparación de un politioéter con una funcionalidad tiol, y, en ciertas realizaciones, entre 30 y menos de 50 moles por ciento.

En ciertas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, las cantidades relativas de los ditioles y de los divinil éteres se seleccionan para producir grupos terminales tiol. Por lo tanto, un ditiole que tiene la Fórmula (4) o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes que tienen la Fórmula (4), se hacen reaccionar con de un divinil éter que tiene la Fórmula (7) o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes que tienen la Fórmula (7) en unas cantidades relativas tales que la proporción molar entre los grupos tiol y los grupos vinilo sea mayor de 1:1, tal como de entre 1,1 y 2,0:1,0.

La reacción entre los compuestos de ditioles y de divinil éteres puede estar catalizada por un catalizador de radicales libres. Algunos catalizadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos azo, por ejemplo, azobisisnitrilos tales como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y peróxidos inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno. El catalizador puede ser un catalizador de radicales libres, un catalizador iónico o radiación ultravioleta. En ciertas realizaciones, el catalizador no comprende compuestos ácidos o básicos y no produce compuestos ácidos o básicos tras su descomposición. Algunos ejemplos de catalizadores de radicales libres son un catalizador de tipo azo, incluyendo Vazo®-57 (Du Pont), Vazo®-64 (Du Pont), Vazo®-67 (Du Pont), V-70® (Wako Specialty Chemicals) y V-65B® (Wako Specialty Chemicals). Algunos ejemplos de otros catalizadores de radicales libres son los peróxidos de alquilo, tales como peróxido de t-butilo. La reacción también puede efectuarse mediante una radiación con luz ultravioleta con o sin una fracción catiónica fotoiniciadora.

Los politioéteres con una funcionalidad tiol proporcionados por la presente divulgación pueden prepararse mediante

la combinación de al menos un compuesto de Fórmula (4) y al menos un compuesto de Fórmula (7), seguido de la adición de un catalizador apropiado, y llevando a cabo la reacción a una temperatura de entre 30 °C y 120 °C, tal como de entre 70 °C y 90 °C, durante un tiempo de entre 2 y 24 horas, tal como de entre 2 y 6 horas.

- 5 Según se divulga en el presente documento, los politioéteres terminados en tiol pueden comprender un politioéter polifuncional, es decir, pueden tener una funcionalidad promedio mayor de 2,0. Algunos politioéteres terminados en tiol adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos que tienen la estructura (8):



- 10 en la que: (i) A comprende una estructura de Fórmula (5), (ii) B representa un residuo z valente de un agente de polifuncionalización; y (iii) z tiene un valor promedio mayor de 2,0, y, en ciertas realizaciones, un valor de entre 2 y 3, un valor de entre 2 y 4, un valor de entre 3 y 6, y en ciertas realizaciones, es un número entero de 3 a 6.

- 15 Algunos agentes de polifuncionalización adecuados para su uso en la preparación de dichos polímeros polifuncionales con una funcionalidad tiol incluyen agentes de trifuncionalización, es decir, compuestos donde z es 3. Algunos agentes de trifuncionalización adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanotritiol, tritioles que contienen isocianurato y combinaciones de los mismos, según se divulga en la Publicación de Estados Unidos nº 2010/0010133 en los párrafos [0102] - [0105]. Otros agentes de polifuncionalización útiles incluyen trimetilolpropano trivinil éter y los politioles descritos en las Patentes de Estados Unidos nº 4.366.307; 4.609.762; y 5.225.472. También pueden usarse mezclas de agentes de polifuncionalización.

- 20 Como resultado, los politioéteres con una funcionalidad tiol adecuados para su uso en las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación pueden tener una amplia variedad de funcionalidades promedio. Por ejemplo, los agentes de trifuncionalización pueden proporcionar unas funcionalidades promedio de entre 2,05 y 3,0, tales como de entre 2,1 y 2,6. Pueden conseguirse unos intervalos más amplios de funcionalidad promedio mediante el uso de agentes de polifuncionalización tetrafuncionales o con una funcionalidad mayor. La funcionalidad también puede verse afectada por factores tales como la estequiometría, como comprenderán los expertos en la materia.

- 25 Los politioéteres con una funcionalidad tiol que tienen una funcionalidad mayor de 2,0 pueden prepararse de una forma similar a los politioéteres difuncionales con una funcionalidad tiol descritos en la Publicación de Estados Unidos nº 2010/0010133. En ciertas realizaciones, los politioéteres pueden prepararse mediante la combinación de (i) uno o más ditioles descritos en el presente documento, con (ii) uno o más divinil éteres descritos en el presente documento y (iii) uno o más agentes de polifuncionalización. La mezcla se puede hacer reaccionar después, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, para proporcionar un politioéter con una funcionalidad tiol que tiene una funcionalidad mayor de 2,0.

- 30 Por lo tanto, en ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden:

- 40 (a) un ditiol de Fórmula (4):



en la que:

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

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

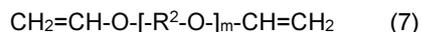
- 50 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S-, -NH- y -NR-, en la que R se selecciona entre hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10; y

- 55 (b) un divinil éter de Fórmula (7):



en la que:

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

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

- 65 p es un número entero de 2 a 6.

Y, en ciertas realizaciones, los reactivos comprenden (c) un compuesto polifuncional tal como un compuesto polifuncional B(-V)_z.

5 Los politioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación representan politioéteres terminados en tiol que tienen una distribución del peso molecular. En ciertas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol útiles en las composiciones pueden mostrar un peso molecular medio en número que varía entre 500 Daltons y 20.000 Daltons, en ciertas realizaciones, entre 2.000 Daltons y 5.000 Daltons y en ciertas realizaciones, entre 3.000 Daltons y 4.000 Daltons. En ciertas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol útiles en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación muestran una polidispersidad (M_w/M_n ; peso molecular medio en peso/peso molecular medio en número) que varía entre 1 y 20, y en ciertas realizaciones, entre 1 y 5. La distribución del peso molecular de los politioéteres terminados en tiol puede ser caracterizada mediante una cromatografía de penetración en gel.

15 En ciertas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro. Según se usa en el presente documento, un polisulfuro se refiere a un polímero que contiene uno o más enlaces de disulfuro, es decir, enlaces -[S-S]-, en el esqueleto del polímero y/o en las posiciones laterales de la cadena polimérica. A menudo, el polímero de polisulfuro tendrá dos o más enlaces azufre-azufre. Algunos polisulfuros adecuados están disponibles en el mercado en Akzo Nobel con el nombre comercial Tioplast®. Los productos Tioplast® están disponibles en una amplia variedad de pesos moleculares que varían, por ejemplo, desde menos de 1.100 hasta más de 8.000, siendo el peso molecular, el peso molecular medio en gramos por mol. En algunos casos, el polisulfuro tiene un peso molecular medio en número de entre 1.000 y 4.000. La densidad de reticulación de estos productos también varía dependiendo de la cantidad de agente de reticulación usado. El contenido de -SH, es decir, el contenido de tiol o mercaptano, de estos productos, también puede variar. El contenido de mercaptano y el peso molecular del polisulfuro pueden afectar a la velocidad de curado del polímero, aumentando la velocidad de curado con el peso molecular.

30 En ciertas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, además o en lugar de, un polisulfuro, una composición comprende: (a) entre 90 moles por ciento y 25 moles por ciento del polímero de disulfuro terminado en mercaptano de la fórmula HS(RSS)_mR-SH; y (b) entre 10 moles por ciento y 75 moles por ciento del polímero de disulfuro terminado en dietil formal mercaptano de la fórmula HS(RSS)_nR-SH, en la que R es -C₂H₄-O-CH₂-O-C₂H₄-; R es un miembro divalente seleccionado entre alquilo de entre 2 y 12 átomos de carbono, alquil tioéter de entre 4 y 20 átomos de carbono, alquil éter de entre 4 y 20 átomos de carbono y un átomo de oxígeno, alquil éter de entre 4 y 20 átomos de carbono y entre 2 y 4 átomos de oxígeno, cada uno de los cuales está separado entre sí por al menos 2 átomos de carbono, alicíclico de entre 6 y 12 átomos de carbono y alquilo inferior aromático; y el valor de m y n es tal que el polímero de disulfuro terminado en dietil formal mercaptano y el polímero de disulfuro terminado en mercaptano tienen un peso molecular medio de entre 1.000 Daltons y 4.000 Daltons, tal como de entre 1.000 Daltons y 2.500 Daltons. Dichas mezclas poliméricas se describen en la Patente de Estados Unidos nº 4.623.711 en la columna 4, línea 18 y en la columna 8, línea 35, cuya porción citada se incorpora en el presente documento como referencia. En algunos casos, R en la anterior fórmula es -CH₂-CH₂-; -C₂H₄-O-C₂H₄-; -C₂H₄-S-C₂H₄-; -C₂H₄-O-C₂H₄-O-C₂H₄-; o -CH₂-C₆H₄-CH₂-.

40 En ciertas realizaciones, un polisulfuro comprende un polisulfuro terminado en tiol tal como los disponibles comercialmente en Akzo Nobel con el nombre Tioplast® y en Toray con el nombre Tiokol®-LP.

45 En ciertas realizaciones, una composición contiene entre el 90 % y el 150 % de la cantidad estequiométrica, tal como entre el 95 % y el 125 % de la cantidad estequiométrica, del (los) agente(s) de curado, tal(es) como un epoxi polifuncional que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación, un epoxi difuncional, o una combinación de los mismos.

50 Composiciones - Sellantes

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

55 En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden uno o más de un promotor de la adhesión. Puede haber presente uno o más promotores de la adhesión adicionales en una cantidad de desde el 0,1 % en peso hasta el 15 % en peso de una composición, de menos del 5 % en peso, de menos del 2 % en peso y en ciertas realizaciones, de menos del 1 % en peso, basada en el peso seco total de la composición. Algunos ejemplos de promotores de la adhesión incluyen fenólicos, tales como la resina fenólica Metilon® y organosilanos, tales como silanos epoxi, mercapto o amino funcionales, tales como Silquest® A-187 y Silquest® A-1100. Otros promotores de la adhesión útiles son conocidos en la materia.

65 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más tipos diferentes de agentes de relleno. Algunos agentes de relleno adecuados incluyen aquellos conocidos habitualmente en la materia, incluyendo los agentes de relleno inorgánicos, tales como negro de carbón y carbonato de calcio (CaCO₃), sílice, polvos de polímero y agentes de relleno ligeros. Algunos agentes de relleno ligeros adecuados incluyen, por ejemplo, los descritos en la Patente de Estados Unidos nº 6.525.168. En ciertas realizaciones, una composición

- incluye desde el 5 % en peso hasta el 60 % en peso del agente de relleno o de la combinación de agentes de relleno, desde el 10 % en peso hasta el 50 % en peso y en ciertas realizaciones, desde el 20 % en peso hasta el 40 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir adicionalmente uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, acelerantes, pirorretardantes, promotores de la adhesión, disolventes, agentes de enmascaramiento, o una combinación de cualquiera de los anteriores. Como puede apreciarse, los agentes de relleno y los aditivos empleados en una composición pueden seleccionarse de forma que sean compatibles entre sí, así como con el componente polimérico, el agente de curado y o el catalizador.
- Según la invención, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de un agente de relleno de baja densidad. Según se usa en el presente documento, baja densidad, cuando se usa con referencia a dichas partículas, significa que las partículas tienen una gravedad específica de no más de 0,7, en ciertas realizaciones de no más de 0,25 y en ciertas realizaciones, de no más de 0,1. Las partículas de un agente de relleno ligero adecuadas a menudo están en dos categorías - microesferas y partículas amorfas. La gravedad específica de las microesferas puede variar entre 0,1 y 0,7 e incluyen, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliácridatos y poliolefinas y microesferas de sílice que tienen unos tamaños de partícula que varían entre 5 y 100 micrones y una gravedad específica de 0,25 (Eccospheres®). Otros ejemplos incluyen microesferas de alúmina/sílice que tienen unos tamaños de partícula en el intervalo de entre 5 y 300 micrones y una gravedad específica de 0,7 (Fillite®), microesferas de silicato de aluminio que tienen una gravedad específica de entre 0,45 y 0,7 (Z-Light®), microesferas de copolímero de polivinilideno recubiertas con carbonato de calcio que tienen una gravedad específica de 0,13 (Dualité® 6001AE) y microesferas de copolímero de acrilonitrilo recubiertas con carbonato de calcio tales como Dualité® E135, que tienen un tamaño medio de partícula de 40 µm y una densidad de 0,135 g/cc (Henkel). Algunos agentes de relleno adecuados para reducir la gravedad específica de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas tales como microesferas de Expancel® (disponibles en AkzoNobel) o microesferas de polímero de baja densidad Dualité® (disponibles en Henkel). En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de un agente de relleno ligero que comprenden una superficie exterior recubierta con un recubrimiento fino, tales como las descritas en la Publicación de Estados Unidos nº 2010/0041839 en los párrafos [0016] - [0052], cuya porción citada se incorpora en el presente documento como referencia.
- En ciertas realizaciones, un agente de relleno de baja densidad comprende menos del 2 % en peso de una composición, menos del 1,5 % en peso, menos del 1,0 % en peso, menos del 0,8 % en peso, menos del 0,75 % en peso, menos del 0,7 % en peso y, en ciertas realizaciones, menos del 0,5 % en peso de una composición, donde el % en peso se basa en los pesos sólidos en seco totales de la composición.
- En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden al menos un agente de relleno que es eficaz para reducir la gravedad específica de la composición. En ciertas realizaciones, la gravedad específica de una composición es de entre 0,8 y 1, de entre 0,7 y 0,9, de entre 0,75 y 0,85 y en ciertas realizaciones, es de 0,8, En ciertas realizaciones, la gravedad específica de una composición es menor de 0,9, menor de 0,8, menor de 0,75, menor de 0,7, menor de 0,65, menor de 0,6 y en ciertas realizaciones, menor de 0,55.
- En ciertas realizaciones, un politioéter terminado en tiol incluye una combinación de politioéteres terminados en tiol que comprende desde el 50 % en peso hasta el 90 % en peso de una composición, desde el 60 % en peso hasta el 90 % en peso, desde el 70 % en peso hasta el 90 % en peso, y en ciertas realizaciones, desde el 80 % en peso hasta el 90 % en peso de la composición, donde el % en peso se basa en los pesos sólidos en seco totales de la composición.
- En ciertas realizaciones, un epoxi polifuncional que contiene azufre comprende desde el 0,2 % en peso hasta el 5 % en peso de una composición, desde el 0,4 % en peso hasta el 4 % en peso, desde el 0,6 % en peso hasta el 3 % en peso, desde el 0,6 % en peso hasta el 2 % en peso, desde el 0,6 % en peso hasta el 1,2 % en peso, desde el 0,8 % en peso hasta el 2 % en peso, y en ciertas realizaciones, desde el 0,8 % en peso hasta el 1,5 % en peso de la composición, donde el % en peso se basa en los pesos sólidos en seco totales de la composición.
- En ciertas realizaciones, un epoxi difuncional comprende desde el 1 % en peso hasta el 16 % en peso de una composición, desde el 2 % en peso hasta el 14 % en peso, desde el 4 % en peso hasta el 12 % en peso, desde el 4 % en peso hasta el 10 % en peso, desde el 5 % en peso hasta el 8 % en peso, desde el 6 % en peso hasta el 10 % en peso y en ciertas realizaciones, desde el 7 % en peso hasta el 9 % en peso de la composición, donde el % en peso se basa en los pesos sólidos en seco totales de la composición.
- En ciertas realizaciones, una composición proporcionada por la presente divulgación comprende un epoxi polifuncional que contiene azufre y un epoxi difuncional. Dichas composiciones pueden comprender una cantidad del epoxi polifuncional que contiene azufre y una cantidad del epoxi difuncional en cualquiera de las respectivas cantidades divulgadas en el presente documento. En ciertas realizaciones, una composición comprende una proporción (% en peso:% en peso) entre un epoxi polifuncional que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación y un epoxi difuncional de entre 1:20 y 1:2, de entre 1:15 y 1:5, de entre 1:12 y 1:6, y, en ciertas realizaciones, de entre 1:10 y 1:7.

Una composición también puede incluir cualquier número de aditivos, según se desee. Algunos ejemplos de aditivos adecuados incluyen plastificantes, pigmentos, tensioactivos, promotores de la adhesión, agentes tixotrópicos, piroretardantes, agentes de enmascaramiento y acelerantes (tales como aminas, incluyendo 1,4-diaza-biciclo[2.2.2] octano, DABCO®) y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Cuando se usan, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad que varía, por ejemplo, entre el 0 % y el 60 % en peso. En ciertas realizaciones, los aditivos pueden estar presentes en una composición en una cantidad que varía entre el 25 % y el 60 % en peso.

10 Usos

Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden usarse, por ejemplo, en composiciones sellantes, de recubrimiento, encapsulantes y de encapsulación. Un sellante incluye una composición capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir las condiciones operativas, tales como la humedad y la temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, tales como agua, combustible y otros líquidos y gases. Una composición de recubrimiento incluye un recubrimiento que es aplicado en la superficie de un sustrato, por ejemplo, para mejorar las propiedades del sustrato tales como el aspecto, la adhesión, la humectabilidad, la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste, la resistencia al combustible y/o la resistencia a la abrasión. Una composición de encapsulación incluye un material útil en un montaje electrónico para proporcionar resistencia a los choques y a la vibración y para excluir la humedad y los agentes corrosivos. En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes proporcionadas por la presente divulgación son útiles, por ejemplo, como sellantes aeroespaciales y como revestimientos para tanques de combustible.

En ciertas realizaciones, las composiciones, tales como sellantes, pueden ser proporcionadas en forma de composiciones multienvase, tales como composiciones de envase doble, en las que un envase comprende uno o más polioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación y un segundo envase comprender uno o más epoxis polifuncionales que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación. Pueden añadirse aditivos y/u otros materiales a cualquiera de los envases, según se desee o sea necesario. Los dos envases pueden combinarse y mezclarse antes de su uso. En ciertas realizaciones, el periodo de conservación del uno o más polioéteres terminados en tiol y los epoxis mezclados es de al menos 30 minutos, de al menos 1 hora, de al menos 2 horas y en ciertas realizaciones, de más de 2 horas, donde el periodo de conservación se refiere al periodo de tiempo durante el cual la composición mezclada permanece adecuada para su uso como un sellante después de la mezcla.

Las composiciones, incluyendo las sellantes, proporcionadas por la presente divulgación, pueden ser aplicadas a cualquiera de diversos sustratos. Algunos ejemplos de sustratos sobre los que puede aplicarse una composición incluyen metales tales como titanio, acero inoxidable y aluminio, cualquiera de los cuales puede estar anodizado, imprimado, con un recubrimiento orgánico o con un recubrimiento cromado; epoxi; uretano; grafito; composite de fibra de vidrio; Kevlar; acrílicos; y policarbonatos. En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden ser aplicadas a un recubrimiento sobre un sustrato, tal como un recubrimiento de poliuretano. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden ser aplicadas directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior mediante cualquier proceso de recubrimiento adecuado conocido por los expertos habituales en la materia.

El tiempo para formar un sello viable usando las composiciones curables de la presente divulgación puede depender de diversos factores, tal como pueden apreciar los expertos en la materia y según definan los requisitos de los estándares y especificaciones aplicables. En general, las composiciones curables de la presente divulgación desarrollan fuerza de adhesión en entre 24 horas y 30 horas, y el 90 % de la fuerza de adhesión completa se desarrolla entre 2 días y 3 días después de la mezcla y la aplicación en una superficie. En general, la fuerza de adhesión completa, así como otras propiedades de las composiciones curadas de la presente divulgación, se desarrollan completamente en 7 días después de la mezcla y de la aplicación de una composición curable en una superficie.

Las composiciones curadas, tales como los sellantes curados, muestran unas propiedades aceptables para su uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, es deseable que los sellantes usados en aplicaciones de aviación y aeroespaciales muestren las siguientes propiedades: una resistencia al desprendimiento mayor de 20 libras por pulgada lineal (pli) en los sustratos según la Aerospace Material Specification (AMS) 3265B determinada en condiciones secas, después de la inmersión en JRF durante 7 días y después de la inmersión en una solución de NaCl al 3 % según las especificaciones de la prueba AMS 3265B; una resistencia a la tracción de entre 300 libras por pulgada cuadrada (psi) y de 400 psi; una resistencia a la rotura por tracción mayor de 50 libras por pulgada lineal (pli); un alargamiento de entre el 250 % y el 300 %; y una dureza mayor de 40 Durómetro A. Estas y otras propiedades del sellante curado apropiado para aplicaciones de aviación y aeroespaciales se divulgan en la AMS 3265B, cuya totalidad se incorpora en el presente documento como referencia. También es deseable que cuando están curadas, las composiciones curables de la presente divulgación usadas en aplicaciones de aviación y de aeronaves muestren un hinchamiento porcentual en volumen no mayor del 25 % después de una inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y a la presión ambiental en JRF de tipo 1. Otras propiedades, intervalos y/o umbrales

pueden ser apropiados para otras aplicaciones sellantes.

Por ejemplo, en ciertas realizaciones, un sellante curado proporcionado por la presente divulgación muestra una resistencia a la tracción de al menos 303 psi y un alargamiento de al menos el 452 %. En ciertas realizaciones, un sellante curado, después de una inmersión en JRF de tipo I durante 7 días a 140 °F muestra una resistencia a la tracción de al menos 137 psi y un alargamiento de al menos el 252 %.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Según se usa en el presente documento, el término "resistente al combustible" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado tal como un sellante, que muestra un hinchamiento porcentual en volumen no mayor del 40 %, en algunos casos no mayor del 25 %, en algunos casos no mayor del 20 %, en algunos casos más, no mayor del 10 %, después de una inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y a la presión ambiental en fluido de referencia para reactores (JRF) de tipo I según unos métodos similares a los descritos en la ASTM D792 (American Society for Testing and Materials) o en la AMS 3269 (Aerospace Material Specification). El fluido de referencia para reactores JRF de tipo I, según se emplea para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición: tolueno: 28 ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 ± 1 % en volumen; isooctano: 38 ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: $1 \pm 0,005$ % en volumen (véase la AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989, § 3.1.1 etc., disponible en la SAE (Society of Automotive Engineers)).

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado tal como un sellante, que muestra un alargamiento de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 400 psi cuando se mide según el procedimiento descrito en la AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de prueba AS5127/1, § 7.7.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado tal como un sellante, que muestra una resistencia a la cizalla del solapado de más de 200 psi y en algunos casos de al menos 400 psi cuando se mide según el procedimiento descrito en la SAE AS5127/1 párrafo 7.8.

En ciertas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación proporcionan un sellante curado que tiene una resistencia a la cizalla del solapado de > 200 psi, tal como de al menos 220 psi, o, en ciertas realizaciones, de al menos 250 psi, cuando se mide según el párrafo 7.8 de la AS5127/1.

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

Las composiciones curables de la presente divulgación pueden mostrar una T_g cuando se curan de -55 °C o menos, en ciertas realizaciones, de -60 °C o menos, y en ciertas realizaciones de -65 °C o menos. La temperatura de transición vítrea, T_g , puede medirse mediante una calorimetría diferencial de barrido.

En ciertas realizaciones, un sellante curado tiene una gravedad específica de menos de 2, de menos de 1,5, de menos de 1,0, de menos de 0,8, de menos de 0,75, de menos de 0,7 y en ciertas realizaciones, de menos de 0,5. Adicionalmente, se proporcionan métodos para el sellado de una abertura utilizando una composición proporcionada por la presente divulgación. Estos métodos comprenden, por ejemplo, la aplicación de una composición proporcionada por la presente divulgación, tal como un sellante, a una superficie, para el sellado de una abertura y el curado de la composición. En ciertas realizaciones, un método para el sellado de una abertura comprende (a) la aplicación de una composición sellante proporcionada por la presente divulgación a una o más superficies que definen una abertura, (b) el ensamblaje de las superficies que definen la abertura y (c) el curado del sellante, para proporcionar una abertura sellada.

En ciertas realizaciones, una composición puede curarse en las condiciones ambientales, donde las condiciones ambientales se refieren a una temperatura de entre 20 °C y 25 °C. En ciertas realizaciones, una composición puede curarse en unas condiciones que engloban una temperatura de entre 0 °C y 100 °C. En ciertas realizaciones, una composición puede curarse a una temperatura mayor, tal como de al menos 30 °C, de al menos 40 °C y en ciertas realizaciones, de al menos 50 °C. En ciertas realizaciones, una composición puede curarse a la temperatura ambiente, por ejemplo, a 25 °C. En ciertas realizaciones, una composición puede curarse tras la exposición a una radiación actínica, tal como una radiación ultravioleta. Como también se apreciará, los métodos pueden usarse para el sellado de aberturas en vehículos aeroespaciales, incluyendo aeronaves y vehículos aeroespaciales.

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

Ejemplos

Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se ilustran adicionalmente mediante la referencia a los siguientes ejemplos, que describen la síntesis, las propiedades y los usos de ciertos epoxis polifuncionales que contienen azufre y de las composiciones que comprenden dichos promotores de la adhesión. Para los expertos en la

materia será evidente que pueden llevarse a cabo muchas modificaciones, tanto en los materiales como en los métodos, sin desviarse del ámbito de la divulgación.

Ejemplo 1

5

Síntesis de un epoxi trifuncional que contiene azufre

En un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 300 ml equipado con una sonda térmica, un agitador mecánico y una entrada de nitrógeno (N₂), se cargaron 18,8 g de cianurato de trialilo (TAC) y 41,91 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano (DMDO), y la mezcla se agitó a la temperatura ambiente durante 20 minutos. Después, la mezcla se calentó a 70 °C y se añadieron 16 mg de Vazo®-67 (disponible en Dupont). La mezcla de reacción se mantuvo a 70 °C durante 8 horas. El progreso de la reacción se controló mediante la determinación del peso equivalente de mercaptano (MEW). El MEW final era de 297 y el material tenía una viscosidad de 20 poise a 25 °C, eje nº 6 a 50 RPM, medida usando un viscosímetro CAP2000.

15

Después de esto se añadieron 39,03 g de alil glicidil éter y 246 mg de Vazo®-67. La mezcla se mantuvo a 70 °C durante 27 horas y después a 90 °C durante 2 horas. Se obtuvo un líquido viscoso que tiene una viscosidad de 112 poise a 25 °C, eje nº 6 a 50 RPM, medida usando un viscosímetro CAP2000.

20

Ejemplo 2

Formulación sellante

Se combinó una composición sellante como sigue:

25

Composición de base:

Composición	Partes en peso
Politioéteres *	100
Metilon® 75108	1,4
T-3920 **	0,9
T-3921 **	0,9
Carbonato de calcio	4,5
Negro de carbón	7,3
Sílice	10,9
Plastificante	2,3
DABCO® 33-LV	1,4
Aceite de Tung	1
Dualité® E135	7,5
Expancel® 909DET80d15	0,6
Titanato de tetra N-butilo	0,6
Acetona	4,5

* Politioéteres terminados en tiol del tipo descrito en la Patente de Estados Unidos nº 6.172.179, funcionalidad promedio de tiol: 2,5-2,95, disponibles comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.
 ** Disponible comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.

Composición acelerante:

Composición	Partes en peso
Epon® 828	88
Epoxi del Ejemplo 1	12
Sílice	10
T-1601 **	3,3

** Disponible comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.

30

Cada uno de los componentes de la composición de base se mezcló secuencialmente en el orden indicado. En un recipiente aparte, se mezclaron secuencialmente cada uno de los componentes de la composición acelerante en el

orden indicado. Se preparó una formulación sellante mediante la mezcla de 100 gm de la composición de base con 8,7 gm de la composición acelerante. Se evaluaron la resistencia a la tracción y el alargamiento según la ASTM 3269 y la AMS 3276. El troquel usado para la preparación de las muestras de prueba se describe en la ASTM D 412. El sellante se curó a la temperatura y la humedad ambientales. Las propiedades físicas de la composición curada y se resumen en la Tabla 1.

5

Tabla 1: propiedades físicas de las formulaciones sellantes

Propiedades físicas	Resistencia a la tracción, psi	Alargamiento, %	Resistencia a la tracción después de la inmersión *, psi	Alargamiento después de la inmersión *, %
Ejemplo 2	303	452	137	252
Ejemplo comparativo 3	239	301	142	126

* Los datos de tracción y de alargamiento se determinaron después de que las muestras fueran sumergidas en fluido de referencia para reactores de tipo I a 140 °F durante 7 días.

Ejemplo 3

10

Formulación sellante comparativa

Se combinó una composición sellante comparativa como sigue:

15

Composición de base:

Composición	Partes en peso
Politioéteres *	100
Metilon® 75108	1,4
T-3920 **	0,9
T-3921 **	0,9
Carbonato de calcio	4,5
Negro de carbón	7,3
Sílice	10,9
Plastificante	2,3
DABCO® 33-LV	1,4
Aceite de Tung	1
Dualité® E135	7,5
Expancel® 909DET80d15	0,6
Titanato de tetra N-butilo	0,6
Acetona	4,5

* Politioéteres terminados en tiol del tipo descrito en la Patente de Estados Unidos nº 6.172.179, funcionalidad promedio de tiol: 2,05-2,95, disponibles comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.
 ** Disponible comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.

Composición acelerante:

Composición	Partes en peso
Epon® 828	88
Epoxi DEN® 438	12
Sílice	10
T-1601 **	3,3

* Disponible comercialmente en PRC-Desoto International, Inc., Sylmar, CA.

20 Cada uno de los componentes de la composición de base se mezcló secuencialmente en el orden indicado. En un recipiente aparte, se mezclaron secuencialmente cada uno de los componentes de la composición acelerante en el orden indicado. Se preparó una formulación sellante según la presente invención mediante la mezcla de 100 gm de la composición de base con 8,7 gm de la composición acelerante. Se evaluaron la resistencia a la tracción y el alargamiento según la ASTM 3269 y la AMS 3276. El troquel usado para la preparación de las muestras de prueba se describe en la ASTM D 412. El sellante se curó a la temperatura y la humedad ambientales. Las propiedades

25

físicas de la composición curada y se resumen en la Tabla 1.

5 Los epoxis del sellante del Ejemplo 2 incluyen un epoxi difuncional, Epon® 828 (bisfenol A diglicidil éter) y el epoxi trifuncional que contiene azufre del Ejemplo 1. Los epoxis del sellante del Ejemplo 3 incluyen un epoxi difuncional, Epon® 828 (bisfenol A diglicidil éter) y una resina epoxi Novalac, DEN 438, que tiene una funcionalidad promedio de epoxi de 3,6 y no contiene azufre. Según se muestra en la Tabla, 1, un sellante que comprende un epoxi polifuncional que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación muestra un alargamiento significativamente mayor después de su inmersión en fluido de referencia para reactores de tipo I a 140 °F durante 7 días, que un sellante que comprende un polifuncional epoxi que no contiene azufre.

10 Finalmente, debería apreciarse que existen formas alternativas de implementar las realizaciones divulgadas en el presente documento. Consecuentemente, las presentes realizaciones deben considerarse como ilustrativas y no restrictivas. Adicionalmente, las reivindicaciones no deben estar limitadas a los detalles proporcionados en el presente documento y califican su ámbito completo y los equivalentes de las mismas.

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- 5 (a) un polímero que contiene azufre, que comprende uno o más politioéteres terminados en tiol que tienen una funcionalidad promedio de entre 2,05 y 3; y
 (b) un agente de curado que comprende un epoxi polifuncional que contiene azufre, en el que el epoxi polifuncional que contiene azufre comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden:

- 10 (i) un compuesto polifuncional que tiene al menos tres grupos terminales reactivos con un grupo tiol;
 (ii) un ditiol que tiene la estructura de Fórmula (4):



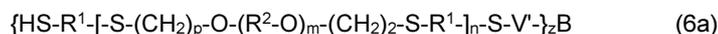
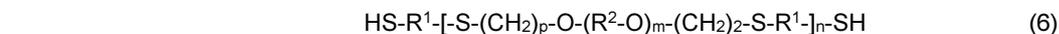
- 15 en la que R^1 se selecciona entre alcanodiilo C_{2-6} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$; en donde:

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

- 25 (iii) un epóxido que comprende un grupo epoxi y un grupo que es reactivo con un grupo tiol; y un epoxi difuncional; y

(c) un agente de relleno de baja densidad.

- 30 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el uno o más politioéteres terminados en tiol se seleccionan entre un politioéter terminado en tiol de Fórmula (6), un politioéter terminado en tiol de Fórmula (6a) y una combinación de los mismos:



en las que:

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

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

- 50 cada R^2 se selecciona independientemente entre alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y

$[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$, en donde s, q, r, R^3 y X son según se han definido para R^1 ;

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

55 p es un número entero de 2 a 6;

B representa un núcleo de un compuesto polifuncional z valente $\text{B}(-\text{V})_z$ en donde:

z es un número entero de 3 a 6; y

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

60

cada -V' representa un resto formado por la reacción de cada -V con un grupo tiol.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el uno o más politioéteres terminados en tiol comprende el producto de reacción de los reactivos que comprenden:

65

(a) un ditiol de Fórmula (4):



en la que:

R¹ se selecciona entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r$; en donde:

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

(b) un divinil éter de Fórmula (7):



en la que:

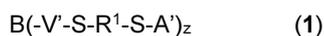
cada R² se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄ y $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r$, en donde s, q, r, R³ y X son según se han definido para R¹;
 m es un número entero de 0 a 50;
 n es un número entero de 1 a 60; y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

4. La composición de la reivindicación 3, en la que los reactivos comprenden (c) un compuesto polifuncional B(-V)_z, en donde:

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

5. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto polifuncional comprende cianurato de trialilo, el ditiol comprende 1,8-dimercapto-3,6-doxaoctano y el epóxido comprende alil glicidil éter.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que el epoxi polifuncional que contiene azufre tiene la estructura de Fórmula (1):



en la que

cada R¹ se selecciona independientemente entre alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r$; en donde:

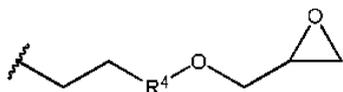
cada R³ se selecciona independientemente entre hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona independientemente entre -O-, -S- y -NR-, en donde R se selecciona entre hidrógeno y metilo;
 s es un número entero de 2 a 6;
 q es un número entero de 1 a 5; y
 r es un número entero de 2 a 10;

cada -A' representa un resto formado por la reacción del compuesto A con un grupo tiol, en donde el compuesto A es un epóxido que comprende un grupo epoxi y un grupo que es reactivo con un grupo tiol;
 B representa un núcleo de un compuesto polifuncional z valente B(-V)_z, en donde:

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

cada -V' representa un resto formado por la reacción de cada -V con un grupo tiol.

7. La composición de la reivindicación 6, en la que -A' tiene la estructura de Fórmula (3a):



(3a)

en la que R⁴ es alcanodiilo C₁₋₆.

8. La composición de la reivindicación 6, en la que -V'- se selecciona entre alcanodiilo C₁₋₆ y heteroalcanodiilo C₁₋₆.

5 9. La composición de la reivindicación 1, en la que el epóxido es un alquénil éter epoxi.

10. La composición de la reivindicación 1 en la que

10 – el uno o más polioéteres terminados en tiol comprenden desde el 50 % en peso hasta el 90 % en peso de la composición;

– el epoxi polifuncional que contiene azufre comprende desde el 0,2 % en peso hasta el 5 % en peso de la composición; y

15 – el epoxi difuncional comprende desde el 1 % en peso hasta el 16 % en peso de la composición, donde el % en peso se basa en el peso de sólidos en seco totales de la composición

11. Un sellante que comprende la composición de la reivindicación 1.

20 12. El sellante de la reivindicación 11 que está curado.

13. Una abertura sellada con la composición de la reivindicación 1.

14. Un método de sellado de una abertura que comprende:

25 (a) la aplicación de la composición de la reivindicación 1 a una o más superficies que definen una abertura;
(b) el ensamblaje de las superficies que definen la abertura; y
(c) el curado del sellante para proporcionar la abertura sellada.