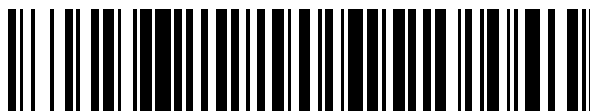


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 250**

51 Int. Cl.:

C08G 75/02 (2006.01)

C08L 81/02 (2006.01)

C09J 181/02 (2006.01)

C08G 75/045 (2006.01)

C08G 75/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2013 PCT/US2013/046948**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13192480**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2013 E 13732070 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 2864395**

54 Título: **Sustancias químicas de curado por adición de Michael para composiciones de polímero que contienen azufre**

30 Prioridad:

21.06.2012 US 201213529237

24.10.2012 US 201213659152

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

08.08.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ANDERSON, LAWRENCE G.;
CAI, JUEXIAO;
ITO, MARFI;
KELEDJIAN, RAQUEL y
LIN, RENHE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 722 250 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

Sustancias químicas de curado por adición de Michael para composiciones de polímero que contienen azufre

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere al uso de sustancias químicas de curado por adición de Michael en composiciones que comprenden polímeros que contienen azufre, tales como politioéteres y polisulfuros, útiles en aplicaciones sellantes aeroespaciales. La divulgación también se refiere a aductos que contienen azufre que tienen grupos aceptores de Michael terminales y composiciones de los mismos.

Antecedentes

Los sellantes útiles en aplicaciones aeroespaciales y de otro tipo deben cumplir exigentes requisitos mecánicos, químicos y medioambientales. Los sellantes se pueden aplicar a diversas superficies, incluyendo superficies metálicas, revestimientos de imprimación, revestimientos intermedios, revestimientos terminados y revestimientos envejecidos. En los sellantes, tales como aquellos descritos en la patente estadounidense n.º 6.123.179, se usa un catalizador de amina para proporcionar un producto curado. Tales sistemas se curan normalmente en más de dos horas y, aunque presentan una resistencia al combustible y una resistencia térmica aceptables para muchas aplicaciones, resulta deseable una velocidad de curado más rápida y un rendimiento mejorado.

Sumario

Las sustancias químicas de curado por adición de Michael se usan a menudo en sistemas de polímero de base acrílica y, tal como se han divulgado en la patente estadounidense n.º 3.138.573, se han adaptado para su uso en composiciones de polisulfuro. La aplicación de sustancias químicas de curado por adición de Michael para polímeros que contienen azufre no solo da como resultado sellantes curados con velocidades de curado más rápidas y un rendimiento mejorado, incluyendo resistencia al combustible y resistencia térmica, sino que también proporciona un sellante con propiedades físicas mejoradas, tales como estiramiento.

Las composiciones que tienen una vida útil prolongada y una velocidad de curado controlada se obtienen también mediante el uso de un catalizador de amina de liberación controlada. En estos sistemas, se protege o encapsula un catalizador de amina, tal como una base fuerte o una amina primaria, que produce una velocidad de reacción rápida y se dispersa en la composición. Tras la exposición, por ejemplo, a radiación ultravioleta, humedad o temperatura, la amina catalítica se libera y cataliza la reacción de adición de Michael. En determinadas realizaciones, los sistemas proporcionan una vida útil mayor de 2 horas a 12 horas y se curan en 24 a 72 horas, tras el tiempo de trabajo útil.

En un primer aspecto, se proporcionan aductos de politioéter que comprenden al menos dos grupos aceptores de Michael terminales.

En un segundo aspecto, se proporcionan composiciones que comprenden un polímero de politioéter que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael; y un compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael.

En un tercer aspecto, se proporcionan composiciones que comprenden un aducto de politioéter proporcionado por la presente divulgación y un agente de curado que comprende al menos dos grupos terminales que son reactivos con los grupos aceptores de Michael.

En un cuarto aspecto, se proporcionan composiciones que comprenden (a) el aducto que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación; (b) un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael; y (c) un compuesto monomérico que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael.

En un quinto aspecto, se proporcionan aductos que contienen azufre terminados en hidroxilo que comprenden los productos de reacción de los reactivos que comprenden (a) un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación; y (b) un compuesto que tiene un grupo hidroxilo y un grupo que es reactivo con los grupos terminales del aducto de aceptor de Michael que contiene azufre.

En un sexto aspecto, se proporcionan composiciones que comprenden (a) un aducto que contiene azufre terminado en hidroxilo proporcionado por la presente divulgación; y (b) un agente de curado de poliisocianato.

En un séptimo aspecto, se proporcionan aductos que contienen azufre terminados en amina que comprenden los productos de reacción de los reactivos que comprenden (a) un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación; y (b) un compuesto que tiene un grupo amina y un grupo que es reactivo con los grupos terminales del aducto de aceptor de Michael que contiene azufre.

En un octavo aspecto, se proporcionan composiciones que comprenden (a) un aducto que contiene azufre terminado en amina proporcionado por la presente divulgación; y (b) un agente de curado de poliisocianato.

5 En un noveno aspecto, se proporcionan sellantes curados que comprenden una composición proporcionada por la presente divulgación.

En un décimo aspecto, se proporcionan aberturas selladas con una composición proporcionada por la presente divulgación.

10 En un decimoprimer aspecto, se proporcionan métodos de sellado de una abertura que comprenden (a) aplicar una composición proporcionada por la presente divulgación formulada como sellante a al menos una superficie que define una abertura; (b) ensamblar las superficies que definen la abertura; y (c) curar la composición para proporcionar una abertura sellada.

15 En decimosegundo aspecto, se proporcionan composiciones que comprenden (a) un compuesto que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael; (b) un compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael; y (c) un catalizador de amina de liberación controlada, en las que al menos uno de (a) y (b) comprende un polímero de polioéter.

20 En un decimoterter aspecto, se proporciona un método de uso de una composición que comprende (a) un compuesto que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael; (b) un compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael; y (c) un catalizador de amina de liberación controlada, en el que al menos uno de (a) y (b) comprende un polímero de polioéter.

25 Descripción detallada

Definiciones

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

40 A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que exponen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican de la forma más precisa posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene de manera inherente determinados errores que son el resultado, de manera necesaria, de la variación convencional hallada en sus respectivas mediciones de ensayo.

45 Asimismo, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de aproximadamente 1 y el valor máximo citado de aproximadamente 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor de aproximadamente 1 y un valor máximo igual a o menor de aproximadamente 10. Asimismo, en la presente solicitud, el uso de "o" significa "y/o", a menos que se afirme específicamente otra cosa, aunque "y/o" se puede usar explícitamente en determinados casos.

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

55 "Alcanodiilo" se refiere a un diradical de un grupo hidrocarburo acíclico saturado, ramificado o de cadena lineal, que tiene, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono (C_{1-18}), de 1 a 14 átomos de carbono (C_{1-14}), de 1 a 6 átomos de carbono (C_{1-6}), de 1 a 4 átomos de carbono (C_{1-4}) o de 1 a 3 átomos de hidrocarburo (C_{1-3}). Se apreciará que un alcanodiilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el alcanodiilo es alcanodiilo C_{2-14} , alcanodiilo C_{2-10} , alcanodiilo C_{2-8} , alcanodiilo C_{2-6} , alcanodiilo C_{2-4} y, en determinadas realizaciones, alcanodiilo C_{2-3} . Los ejemplos de grupos alcanodiilo incluyen metano-diilo ($-\text{CH}_2-$), etano-1,2-diilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), propano-1,3-diilo e iso-propano-1,2-diilo (por ejemplo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$), butano-1,4-diilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), pentano-1,5-diilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), hexano-1,6-diilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), heptano-1,7-diilo, octano-1,8-diilo, nonano-1,9-diilo, decano-1,10-diilo, dodecano-1,12-diilo y similares.

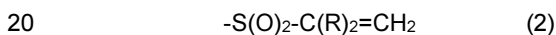
65 "Alcanocicloalcano" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado que tiene uno o más grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, en los que cicloalquilo, cicloalcanodiilo, alquilo y

- alcanodiilo se definen en el presente documento. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos cicloalquilo y/o cicloalcanodiilo es C₃₋₆, C₅₋₆ y, en determinadas realizaciones, ciclohexilo o ciclohexanodiilo. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiilo es C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃ y, en determinadas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo o etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones, el grupo alcanocicloalcano es alcanocicloalcano
- 5 C₄₋₁₈, alcanocicloalcano C₄₋₁₆, alcanocicloalcano C₄₋₁₂, alcanocicloalcano C₄₋₈, alcanocicloalcano C₆₋₁₂, alcanocicloalcano C₆₋₁₀ y, en determinadas realizaciones, alcanocicloalcano C₆₋₉. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcano incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano y ciclohexilmetano.
- "Alcanocicloalcanodiilo" se refiere a un diradical de un grupo alcanocicloalcano. En determinadas realizaciones, el
- 10 grupo alcanocicloalcanodiilo es alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₈, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₆, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₁₂, alcanocicloalcanodiilo C₄₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₂, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀ y, en determinadas realizaciones, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₉. Los ejemplos de grupos alcanocicloalcanodiilo incluyen 1,1,3,3-tetrametilciclohexano-1,5-diilo y ciclohexilmetano-4,4'-diilo.
- "Alcanoareno" se refiere a un grupo hidrocarburo que tiene uno o más grupos arilo y/o arenodiilo y uno o más grupos alquilo y/o alcanodiilo, en los que arilo, arenodiilo, alquilo y alcanodiilo se definen en el presente documento. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos arilo y/o arenodiilo es C₆₋₁₂, C₆₋₁₀ y, en determinadas realizaciones, fenilo o bencenodiilo. En determinadas realizaciones, cada grupo o grupos alquilo y/o alcanodiilo es C₁₋₆, C₁₋₄, C₁₋₃ y, en determinadas realizaciones, metilo, metanodiilo, etilo o etano-1,2-diilo. En determinadas realizaciones, el grupo
- 20 alcanoareno es alcanoareno C₄₋₁₈, alcanoareno C₄₋₁₆, alcanoareno C₄₋₁₂, alcanoareno C₄₋₈, alcanoareno C₆₋₁₂, alcanoareno C₆₋₁₀ y, en determinadas realizaciones, alcanoareno C₆₋₉. Los ejemplos de grupos alcanoareno incluyen difenil metano.
- "Alcanoarenodiilo" se refiere a un diradical de un grupo alcanoareno. En determinadas realizaciones, el grupo
- 25 alcanoarenodiilo es alcanoarenodiilo C₄₋₁₈, alcanoarenodiilo C₄₋₁₆, alcanoarenodiilo C₄₋₁₂, alcanoarenodiilo C₄₋₈, alcanoarenodiilo C₆₋₁₂, alcanoarenodiilo C₆₋₁₀ y, en determinadas realizaciones, alcanoarenodiilo C₆₋₉. Los ejemplos de grupos alcanoarenodiilo incluyen difenil metano-4,4'-diilo.
- El grupo "alquenilo" se refiere a un grupo (R)₂C=C(R)₂. En determinadas realizaciones, el grupo alquenilo tiene la
- 30 estructura -RC=C(R)₂ en la que el grupo alquenilo es un grupo terminal y está unido a una molécula más grande. En tales realizaciones, cada R se puede seleccionar de, por ejemplo, hidrógeno y alquilo C₁₋₃. En determinadas realizaciones, cada R es hidrógeno y un grupo alquenilo tiene la estructura -CH=CH₂.
- "Alcoxi" se refiere a un grupo -OR en el que R es alquilo, tal como se define en el presente documento. Los ejemplos
- 35 de grupos alcoxi incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi. En determinadas realizaciones, el grupo alcoxi es alcoxi C₁₋₈, alcoxi C₁₋₆, alcoxi C₁₋₄ y, en determinadas realizaciones, alcoxi C₁₋₃.
- "Alquilo" se refiere a un monoradical de un grupo hidrocarburo acíclico saturado, ramificado o de cadena lineal que
- 40 tiene, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, de 1 a 6 átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de carbono o de 1 a 3 átomos de carbono. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene un mínimo de tres átomos de carbono. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo C₂₋₆, alquilo C₂₋₄ y, en determinadas realizaciones, alquilo C₂₋₃. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, *terc*-butilo, n-hexilo, n-decilo, tetradecilo y similares. En determinadas realizaciones, el grupo alquilo es alquilo
- 45 C₂₋₆, alquilo C₂₋₄ y, en determinadas realizaciones, alquilo C₂₋₃. Se apreciará que un alquilo ramificado tiene al menos tres átomos de carbono.
- "Arenodiilo" se refiere a un grupo diradical aromático monocíclico o policíclico. Los ejemplos de grupos arenodiilo
- 50 incluyen benceno-diilo y naftaleno-diilo. En determinadas realizaciones, el grupo arenodiilo es arenodiilo C₆₋₁₂, arenodiilo C₆₋₁₀, arenodiilo C₆₋₉ y, en determinadas realizaciones, benceno-diilo.
- "Cicloalcanodiilo" se refiere a un grupo diradical hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado. En determinadas
- 55 realizaciones, el grupo cicloalcanodiilo es cicloalcanodiilo C₃₋₁₂, cicloalcanodiilo C₃₋₈, cicloalcanodiilo C₃₋₆ y, en determinadas realizaciones, cicloalcanodiilo C₅₋₆. Los ejemplos de grupos cicloalcanodillos incluyen ciclohexano-1,4-diilo, ciclohexano-1,3-diilo y ciclohexano-1,2-diilo.
- "Cicloalquilo" se refiere a un grupo monoradical hidrocarburo monocíclico o policíclico saturado. En determinadas
- 60 realizaciones, el grupo cicloalquilo es cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilo C₃₋₆ y, en determinadas realizaciones, cicloalquilo C₅₋₆.
- "Heteroalcanodiilo" se refiere a un grupo alcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono se reemplazan
- 65 con un heteroátomo, tal como N, O, S o P. En determinadas realizaciones de heteroalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona de N y O.
- "Heterocicloalcanodiilo" se refiere a un grupo cicloalcanodiilo en el que uno o más de los átomos de carbono se reemplazan con un heteroátomo, tal como N, O, S o P. En determinadas realizaciones de heterocicloalcanodiilo, el heteroátomo se selecciona de N y O.

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

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

10 Un "aceptor de Michael" se refiere a un alqueno activado, tal como un grupo alqueno próximo a un grupo de extracción de electrones, tal como un grupo cetona, nitro, halo, nitrilo, carbonilo o nitro. Se conocen bien en la técnica los de aceptores de Michael. Un "grupo aceptor de Michael" se refiere a un grupo alqueno activado y un grupo de extracción de electrones. En determinadas realizaciones, el grupo aceptor de Michael se selecciona de una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una oxazolidina y un acrilato. Otros ejemplos de aceptores de Michael se desvelan en Mather y col., *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 487-531 e incluyen ésteres de acrilato, acrilonitrilo, acrilamidas, maleimidas, metacrilatos de alquilo, cianoacrilatos. Otros aceptores de Michael incluyen vinil cetonas, aldehídos α,β -insaturados, fosfonatos de vinilo, acrilonitrilo, vinil piridinas, determinados compuestos azo, β -ceto acetilenos y ésteres de acetileno. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael se deriva de una vinil sulfona y tiene la estructura de Fórmula (2):



en la que cada R se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno, flúor y alquilo C_{1-3} . En determinadas realizaciones, cada R es hidrógeno. En determinadas realizaciones, un aceptor de Michael o grupo aceptor de Michael no incluye acrilatos. Un "compuesto de aceptor de Michael" se refiere a un compuesto que comprende al menos un aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, un compuesto de aceptor de Michael es divinil sulfona y un grupo aceptor de Michael es vinilsulfonilo ($-\text{S}(\text{O})_2-\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

30 Tal como se usa en el presente documento, "polímero" se refiere a oligómeros, homopolímeros y copolímeros. A menos que se indique otra cosa, los pesos moleculares son pesos moleculares promedios en número para materiales poliméricos indicados como "Mn", tal como se determina, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

35 "Sustituido" se refiere a un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno se reemplazan, cada uno, de manera independiente, con sustituyente(s) igual(es) o diferente(s). En determinadas realizaciones, el sustituyente se selecciona de halógeno, $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$, $-\text{S}(\text{O})_2$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$ en el que R es alquilo C_{1-6} , $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}_2$ en el que cada R se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y alquilo C_{1-3} , $-\text{CN}$, $=\text{O}$, alquilo C_{1-6} , $-\text{CF}_3$, $-\text{OH}$, fenilo, heteroalquilo C_{2-6} , heteroarilo C_{5-6} , alcoxi C_{1-6} y $-\text{COR}$ en el que R es alquilo C_{1-6} . En determinadas realizaciones, el sustituyente se selecciona de $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ y alquilo C_{1-3} .

40 A continuación, se hace referencia a determinadas realizaciones de aductos que contienen azufre que tienen grupos aceptores de Michael terminales, polímeros, composiciones y métodos. Las realizaciones desveladas no pretenden ser limitantes de las reivindicaciones. Por el contrario, se pretende que las reivindicaciones cubran todas las alternativas, modificaciones y equivalentes.

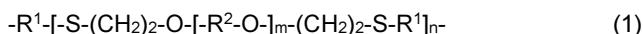
45 **Aductos que contienen azufre**

Los aductos que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación comprenden grupos aceptores de Michael terminales. Los polímeros que contienen azufre útiles en el presente documento incluyen, por ejemplo, politioéteres, polisulfuros y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de politioéteres adecuados se desvelan en la patente estadounidense n.º 6.123.179. Los ejemplos de polisulfuros adecuados se desvelan en la patente estadounidense n.º 4.623.711. En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre puede ser difuncional y, en determinadas realizaciones, puede tener una funcionalidad mayor de 2, tal como 3, 4, 5 o 6. Un aducto que contiene azufre puede comprender una mezcla de aductos que contienen azufre que tienen funcionalidades diferentes caracterizados por una funcionalidad promedio de 2,05 a 6, de 2,1 a 4, de 2,1 a 3, de 2,2 a 2,8 y, en determinadas realizaciones, de 2,4 a 2,6. Los aductos que contienen azufre tienen al menos dos grupos aceptores de Michael terminales y, en determinadas realizaciones, tienen dos grupos aceptores de Michael, 3, 4, 5 o 6 grupos aceptores de Michael. Un aducto que contiene azufre puede comprender una combinación de aductos que tienen diferentes números de grupos aceptores de Michael caracterizados, por ejemplo, por una funcionalidad de aceptor de Michael promedio de 2,05 a 6, de 2,1 a 4, de 2,1 a 3, de 2,2 a 2,8 y, en determinadas realizaciones, de 2,4 a 2,6.

60 En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre comprende un aducto de politioéter caracterizado por un politioéter que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael terminales.

En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre comprende un aducto de politioéter que comprende:

- 65 (a) una cadena principal que comprende la estructura de Fórmula (1):



en la que (i) cada R^1 se selecciona, de manera independiente, de un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , un grupo heterocíclico, un grupo $-[(-CHR^3)_p-X-]_q-(CHR^3)_r-$, en el que cada R^3 se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y metilo; (ii) cada R^2 se selecciona, de manera independiente, de un grupo n-alcanodiilo C_{2-10} , un grupo alcanodiilo ramificado C_{3-6} , un grupo cicloalcanodiilo C_{6-8} , un grupo alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , un grupo heterocíclico y un grupo $-[(-CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$; (iii) cada X se selecciona, de manera independiente, de O, S y un grupo $-NR^6-$, en el que R^6 se selecciona de H y un grupo metilo; (iv) m varía de 0 a 50; (v) n es un número entero que varía de 1 a 60; (vi) p es un número entero que varía de 2 a 6; (vii) q es un número entero que varía de 1 a 5; y (viii) r es un entero que varía de 2 a 10; y (b) al menos dos grupos aceptores de Michael terminales.

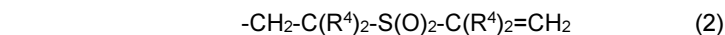
En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), R^1 es $-[(-CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, en la que cada X se selecciona, de manera independiente, de -O- y -S-. En determinadas realizaciones, en las que R es $-[(-CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, cada X es -O- y, en determinadas realizaciones,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

En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (1), R^1 es $-[(CH_2)_s-X-]_q-(CH_2)_r-$, en la que cada X se selecciona, de manera independiente, de -O- y -S-. En determinadas realizaciones, en las que R^1 es $-[(CH_2)_s-X-]_q-(CH_2)_r-$, cada X es -O- y, en determinadas realizaciones, cada X es -S-.

En determinadas realizaciones, R^1 en la Fórmula (3a) es $-[(-CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r-$, en la que p es 2, X es O, q es 2, r es 2, R es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

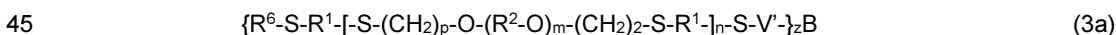
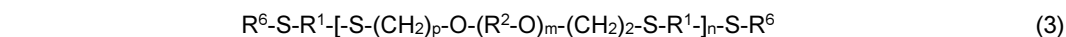
Se conocen bien en la técnica los grupos aceptores de Michael. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael comprende un alqueno activado, tal como un grupo alqueno próximo a un grupo de extracción de electrones, tal como un grupo enona, nitro, halo, nitrilo, carbonilo o nitro. En determinadas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

En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael se deriva de una vinil sulfona y tiene la estructura de Fórmula (2):



en la que cada R^4 se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y alquilo C_{1-3} . En determinadas realizaciones de Fórmula (2), cada R^4 es hidrógeno.

En determinadas realizaciones, en las que el aducto que contiene azufre comprende un aducto de politioéter, el aducto de politioéter se selecciona de un aducto de politioéter de Fórmula (3), un aducto de politioéter de Fórmula (3a) y una combinación de los mismos:



en las que:

cada R^1 se selecciona, de manera independiente, de alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y $-[(-CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, en las 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, de manera independiente, de hidrógeno y metilo; y
cada X se selecciona, de manera independiente, de -O-, -S- y -NHR-, en el que R se selecciona de hidrógeno y metilo;

cada R se selecciona, de manera independiente, de alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y $-[(-CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, en el que s, q, r, R^3 y X son tal como se definen para R^1 ;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;

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

z es un número entero de 3 a 6; y

cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal; y

cada -V'- se deriva de la reacción de -V con un tiol; y

cada R⁶ es, de manera independiente, un resto que comprende un grupo aceptor de Michael terminal.

5 En determinadas realizaciones de Fórmula (3) y de Fórmula (3a), R¹ es $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-(CH}_2)_r$, en la que p es 2, X es -O-, q es 2, r es 2, R² es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

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

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

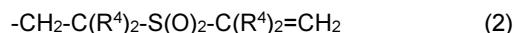
15 En determinadas realizaciones de Fórmula (3) y de Fórmula (3a), en las que R¹ es $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; en determinadas realizaciones, en las que p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-; y, en determinadas realizaciones, p es 2, r es 2, q es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

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

En determinadas realizaciones de los aductos de Fórmula (3) y Fórmula (3a), cada R¹ es igual y, en determinadas realizaciones, al menos un R¹ es diferente.

25 En determinadas realizaciones de los aductos de Fórmula (3) y Fórmula (3a), cada R⁶ se selecciona, de manera independiente, de una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldimina y una oxazolidina. En determinadas realizaciones, cada uno de los grupos aceptores de Michael puede ser igual y, en determinadas realizaciones, al menos algunos de los grupos aceptores de Michael son diferentes.

30 En determinadas realizaciones de los aductos de Fórmula (3) y Fórmula (3a), cada R⁶ se deriva, de manera independiente, de una vinil sulfona y tiene la estructura de Fórmula (2):



35 en la que cada R⁴ se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y alquilo C₁₋₃. En determinadas realizaciones de los compuestos de Fórmula (3) y Fórmula (3a), en las que cada R⁶ es un resto de Fórmula (2), cada R⁴ es hidrógeno.

40 En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre comprende un aducto de polisulfuro que comprende al menos dos grupos aceptores de Michael terminales.

45 Tal como se usa en el presente documento, el término polisulfuro se refiere a un polímero que contiene uno o más enlaces de disulfuro, es decir, enlaces $[-\text{S}-\text{S}-]$, en la cadena principal de polímero y/o en posiciones colgantes en la cadena de polímero. En determinadas realizaciones, el polímero de polisulfuro tendrá dos o más enlaces de azufre-azufre. Los polisulfuros adecuados están disponibles en el mercado, por ejemplo, a través de Akzo Nobel y Toray Fine Chemicals con los nombres Thiokol-LP y Thioplast®. Los productos Thioplast® están disponibles en un amplio intervalo de pesos moleculares que varían, por ejemplo, de menos de 1.100 a más de 8.000, siendo el peso molecular el peso molecular promedio en gramos por mol. En algunos casos, el polisulfuro tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 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.

55 En determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, una composición de polisulfuro comprende: (a) del 90 por ciento en moles al 25 por ciento en moles de polímero de disulfuro terminado en mercaptano de Fórmula HS(RSS)_mR-SH; y (b) del 10 por ciento en moles al 75 por ciento en moles de polímero de polisulfuro terminado en dietil formal mercaptano de Fórmula HS(RSS)_nR-SH, en la que R es -C₂H₄-O-CH₂-O-C₂H₄-; R es un elemento divalente seleccionado de alquilo de 2 a 12 átomos de carbono, alquil tioéter de 4 a 20 átomos de carbono, alquil éter de 4 a 20 átomos de carbono y un átomo de oxígeno, alquil éter de 4 a 20 átomos de carbono y de 2 a 4 átomos de oxígeno, cada uno de los que se separa del otro mediante al menos 2 átomos de carbono, alicíclico de 6 a 12 átomos de carbono y alquilo inferior aromático; y el valor de m y n es tal que el polímero de polisulfuro terminado en dietil formal mercaptano y el polímero de disulfuro terminado en mercaptano tienen un peso molecular promedio de 1.000 Daltons a 4.000 Daltons, tal como de 1.000 Daltons a 2.500 Daltons. Tales mezclas poliméricas se describen en la patente estadounidense n.º 4.623.711 en la col. 4, línea 18, a la col. 8, línea 35, cuya parte citada se incorpora a modo de referencia en el presente documento. En algunos casos, R en la Fórmula anterior es -CH₂-CH₂-; -C₂H₄-O-C₂H₄-; -C₂H₄-S-C₂H₄-; -C₂H₄-O-C₂H₄-O-C₂H₄-; o -CH₂-C₆H₄-CH₂-.

En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre comprende un aducto de politioéter que comprende al menos dos grupos aceptores de Michael terminales, un aducto de polisulfuro que comprende al menos dos grupos aceptores de Michael terminales o una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, los aductos de aceptor de Michael que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación comprenden los productos de reacción de los reactivos que comprenden: (a) un polímero que contiene azufre; y (b) un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con un grupo terminal del polímero que contiene azufre.

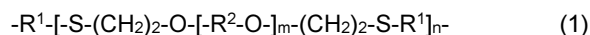
En determinadas realizaciones, el polímero que contiene azufre se selecciona de un politioéter y un polisulfuro y una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter y, en determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro. Un polímero que contiene azufre puede comprender una mezcla de diferentes politioéteres y/o polisulfuros y los politioéteres y/o polisulfuros pueden tener la misma o diferente funcionalidad. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre tiene una funcionalidad promedia de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3 y, en determinadas realizaciones, de 2,05 a 2,5. Por ejemplo, un polímero que contiene azufre se puede seleccionar de un polímero difuncional que contiene azufre, un polímero trifuncional que contiene azufre y una combinación de los mismos.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre se termina con un grupo que es reactivo con el grupo reactivo terminal del Compuesto (b). En determinadas realizaciones, el compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael tiene dos grupos aceptores de Michael y los grupos terminales del polímero que contiene azufre son reactivos con los grupos aceptores de Michael, tales como un grupo tiol. Un polímero que contiene azufre puede comprender grupos tiol terminales, grupos alquenilo terminales o grupos epoxi terminales.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre se termina en tiol. Se desvelan ejemplos de politioéteres con funcionalidad tiol, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 6.172.179. En determinadas realizaciones, un politioéter con funcionalidad tiol comprende Permapol® P3.1E, disponible a través de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter que comprende:

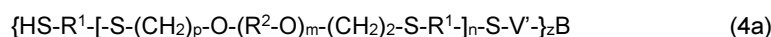
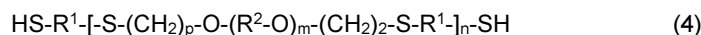
(a) una cadena principal que comprende la estructura de Fórmula (1):



en la que:

- (i) cada R¹ se selecciona, de manera independiente, de un grupo n-alcanodiilo C₂₋₁₀, un grupo alcanodiilo ramificado C₃₋₆, un grupo cicloalcanodiilo C₆₋₈, un grupo alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, un grupo heterocíclico, un grupo $-[(-CHR^3)_p-X]_q-(CHR^3)_r-$, en el que cada R³ se selecciona de hidrógeno y metilo;
- (ii) cada R² se selecciona, de manera independiente, de un grupo n-alcanodiilo C₂₋₁₀, un grupo alcanodiilo ramificado C₃₋₆, un grupo cicloalcanodiilo C₆₋₈, un grupo alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄, un grupo heterocíclico y un grupo $-[(-CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$;
- (iii) cada X se selecciona, de manera independiente, de O, S y un grupo -NR⁶-, en el que R⁶ se selecciona de H y un grupo metilo;
- (iv) m varía de 0 a 50;
- (v) n es un número entero que varía de 1 a 60;
- (vi) p es un número entero que varía de 2 a 6;
- (vii) q es un número entero que varía de 1 a 5; y
- (viii) r es un entero que varía de 2 a 10.

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter seleccionado de un politioéter de Fórmula (4), un politioéter de Fórmula (4a) y una combinación de los mismos:



en las que:

cada R¹ se selecciona, de manera independiente, de alcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y $-[(-CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$, en las que:

- s es un número entero de 2 a 6;
- q es un número entero de 1 a 5;

r es un número entero de 2 a 10;
 cada R³ se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y metilo; y
 cada X se selecciona, de manera independiente, de -O-, -S- y -NHR-, en el que R se selecciona de hidrógeno y metilo;

5 cada R² se selecciona, de manera independiente, de alcanodiilo C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄ y $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$, en el que s, q, r, R³ y X son tal como se definen para R¹;
 m es un número entero de 0 a 50;
 n es un número entero de 1 a 60;
 10 p es un número entero de 2 a 6;
 B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización terminado en vinilo z-valente B(-V)_z en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y
 cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal; y

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

En determinadas realizaciones, de Fórmula (4) y de Fórmula (4a), R¹ es $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-(CH}_2)_r$, en las que p es 2, X es -O-, q es 2, r es 2, R² es etanodiilo, m es 2 y n es 9.

20 En determinadas realizaciones de Fórmula (4) y de Fórmula (4a), R¹ se selecciona de alcanodiilo C₂₋₆ y $-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$.

25 En determinadas realizaciones de Fórmula (4) y de Fórmula (4a), R¹ es $-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$ y, en determinadas realizaciones, X es -O- y, en determinadas realizaciones, X es -S-.

30 En determinadas realizaciones de Fórmula (4) y de Fórmula (4a), en las que R¹ es $-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; en determinadas realizaciones, en las que p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-; y, en determinadas realizaciones, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-.

35 En determinadas realizaciones de Fórmula (4) y de Fórmula (4a), en las que R¹ es $-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-(CHR}^3)_r$, cada R³ es hidrógeno y, en determinadas realizaciones, al menos un R³ es metilo.

En determinadas realizaciones de Fórmula (4) y Fórmula (4a), cada R¹ es igual y, en determinadas realizaciones, al menos un R¹ es diferente.

40 Se pueden usar diversos métodos para preparar tales politioéteres. Los ejemplos de politioéteres con funcionalidad tiol adecuados, y los métodos para su producción, se describen en la patente estadounidense n.º 6.172.179 en la col. 2, línea 29, a la col. 4, línea 22; col. 6, línea 39, a la col. 10, línea 50; y col. 11, línea 65, a la col. 12, línea 22, cuyas partes citadas se incorporan a modo de referencia en el presente documento. Tales politioéteres con 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 funcionalidad tiol adecuados están disponibles en el mercado, por ejemplo, como Permapol® P3.1E, a través de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA.

45 Los politioéteres con funcionalidad tiol adecuados se pueden producir mediante la reacción de un divinil éter o mezclas de divinil éteres con un exceso de ditiol o una mezcla de ditiolos. Por ejemplo, los ditiolos adecuados para su uso en la preparación de politioéteres con funcionalidad tiol incluyen aquellos que tienen la Fórmula (5), otros ditiolos desvelados en el presente documento o combinaciones de cualquiera de los ditiolos desvelados en el presente documento.

50 En determinadas realizaciones, un ditiol tiene la estructura de Fórmula (5):



55 en las que:

60 R¹ se selecciona de 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 las que:

cada R se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y metilo;
 cada X se selecciona, de manera independiente, de -O-, -S- y -NR-

65 en el que R se selecciona de 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.

5 En determinadas realizaciones de un ditiol de Fórmula (5), R¹ es $-\text{[-(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$.

En determinadas realizaciones de un compuesto de Fórmula (5), X se selecciona de -O- y -S- y, por tanto, $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ en la Fórmula (5) es $-\text{[-(CHR}^3\text{)}_p\text{-O-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$ o $-\text{[-(CHR}^3\text{)}_p\text{-S-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$. En determinadas realizaciones, p y r son iguales, tales como en los casos en los que p y r son, ambos, dos.

10 En determinadas realizaciones de un ditiol de Fórmula (5), R¹ se selecciona de alcanodiilo C₂₋₆ y $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$.

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

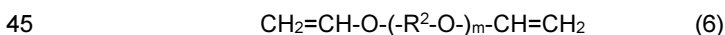
20 En determinadas realizaciones, en las que R¹ es $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X-]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-; en determinadas realizaciones, en las que p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-; y, en determinadas realizaciones, p es 2, r es 2, q es 1 y X es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

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

30 Los ejemplos de ditiolos adecuados incluyen, por ejemplo, 1,2-etanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-dimercapto-3-metilbutano, 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 politiol puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados de un grupo alquilo inferior (por ejemplo, C₁₋₆), un grupo alcoxi inferior y un grupo hidroxilo. Los grupos colgantes alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, alquilo lineal C₁₋₆, alquilo ramificado C₃₋₆, ciclopentilo y ciclohexilo.

35 Otros ejemplos de ditiolos adecuados incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) (en la Fórmula (5), R¹ es $-\text{[-(CH}_2\text{)}_p\text{-X-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que p es 2, r es 2, q es 1 y X es -S-); dimercaptodioxaoctano (DMDO) (en la Fórmula (5), R¹ es $-\text{[-(CH}_2\text{)}_p\text{-X-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que p es 2, q es 2, r es 2 y X es -O-); y 1,5-dimercapto-3-oxapentano (en la Fórmula (5), R¹ es $-\text{[-(CH}_2\text{)}_p\text{-X-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en la que p es 2, r es 2, q es 1 y X es -O-). También resulta posible usar ditiolos que incluyen tanto heteroátomos en la cadena principal de carbono como grupos alquilo colgantes, tales como grupos metilo. Tales compuestos incluyen, por ejemplo, DMDS sustituido con metilo, tal como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH₂CH₂-SH, HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH₂-SH y DMDS sustituido con dimetilo, tal como HS-CH₂CH(CH₃)-S-CH(CH₃)CH₂-SH y HS-CH(CH₃)CH₂-S-CH₂CH(CH₃)-SH.

40 Los divinil éteres adecuados para la preparación de politioéteres y aductos de politioéter incluyen, por ejemplo, divinil éteres de Fórmula (6):



50 en la que R² en la Fórmula (6) se selecciona de un grupo n-alcanodiilo C₂₋₆, un grupo alcanodiilo ramificado C₃₋₆, un grupo cicloalcanodiilo C₆₋₈, un grupo alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀ y $-\text{[-(CH}_2\text{)}_p\text{-O-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$, en el que p es un número entero que varía de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5 y r es un número entero de 2 a 10. En determinadas realizaciones de un divinil éter de Fórmula (6), R² es un grupo n-alcanodiilo C₂₋₆, un grupo alcanodiilo ramificado C₃₋₆, un grupo cicloalcanodiilo C₆₋₈, un grupo alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀ y, en determinadas realizaciones, $-\text{[-(CH}_2\text{)}_p\text{-O-]}_q\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$.

55 Los divinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo oxialcanodiilo, tales como de 1 a 4 grupos oxialcanodiilo, es decir, compuestos en los que m en la Fórmula (6) es un número entero que varía de 1 a 4. En determinadas realizaciones, m en la Fórmula (6) es un número entero que varía de 2 a 4. También resulta posible emplear mezclas de divinil éter disponibles en el mercado que se caracterizan por un valor promedio no integral para el número de unidades de oxialcanodiilo por molécula. Por tanto, m en la Fórmula (6) también puede adoptar valores numéricos racionales que varían de 0 a 10,0, tales como de 1,0 a 10,0, de 1,0 a 4,0 o de 2,0 a 4,0.

60 Los ejemplos de divinil éteres adecuados incluyen, por ejemplo, divinil éter, etilen glicol divinil éter (EG-DVE) (R² en la Fórmula (6) es etanodiilo y m es 1), butanodiol divinil éter (BD-DVE) (R² en la Fórmula (6) es butanodiilo y m es 1), hexanodiol divinil éter (HD-DVE) (R² en la Fórmula (6) es hexanodiilo y m es 1), dietilen glicol divinil éter (DEG-DVE) (R² en la Fórmula (6) es etanodiilo y m es 2), trietilen glicol divinil éter (R² en la Fórmula (14) es etanodiilo y m es 3), tetraetilen glicol divinil éter (R² en la Fórmula (6) es etanodiilo y m es 4), ciclohexanodimetanol divinil éter, politetrahidrofuril divinil éter; monómeros de trivinil éter, tales como trimetilolpropano trivinil éter; monómeros de éter

tetrafuncionales, tales como pentaeritritol tetravinil éter; y combinaciones de dos o más de tales monómeros de polivinil éter. Un polivinil éter puede tener uno o más grupos colgantes seleccionados de grupos alquilo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi y grupos amina.

- 5 En determinadas realizaciones, los divinil éteres en los que R^2 en la Fórmula (6) es alcanodiilo ramificado C_{3-6} se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de polihidroxi con acetileno. Los ejemplos de divinil éteres de este tipo incluyen compuestos en los que R^2 en la Fórmula (6) es un grupo metanodiilo sustituido con alquilo, tal como $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (por ejemplo, mezclas de Pluriol®, tales como divinil éter Pluriol® E-200 (BASF Corp., Parsippany, NJ), para las que R^2 en la Fórmula (6) es etanodiilo y m es 3,8) o un etanodiilo sustituido con alquilo (por ejemplo, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, tal como mezclas poliméricas de DPE, que incluyen DPE-2 y DPE-3 (International Specialty Products, Wayne, NJ)).

15 Otros divinil éteres útiles incluyen compuestos en los que R^2 en la Fórmula (6) es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialcanodiilo, tales como aquellos que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

Se pueden usar dos o más tipos de monómeros de polivinil éter de Fórmula (6). Por tanto, en determinadas realizaciones, dos ditioles de Fórmula (5) y un monómero de polivinil éter de Fórmula (6), un ditiole de Fórmula (5) y dos monómeros de polivinil éter de Fórmula (6), dos ditioles de Fórmula (5) y dos monómeros de divinil éter de Fórmula (6) y más de dos compuestos de una o ambas Fórmulas (5) y Fórmula (6) se pueden usar para producir diversos politioéteres con funcionalidad tiol.

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

En determinadas realizaciones proporcionadas por la presente divulgación, las cantidades relativas de ditioles y divinil éteres se seleccionan para producir politioéteres que tienen grupos tiol terminales. Por tanto, un ditiole de Fórmula (5) o una mezcla de al menos dos ditioles diferentes de Fórmula (5) se hacen reaccionar con un divinil éter de Fórmula (6) o una mezcla de al menos dos divinil éteres diferentes de Fórmula (6) en cantidades relativas tales que la relación molar de grupos tiol respecto a grupos vinilo es mayor de 1:1, tal como de 1,1 a 2,0:1,0.

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

45 Los politioéteres con funcionalidad tiol proporcionados por la presente divulgación se pueden preparar mediante la combinación de al menos un compuesto de Fórmula (5) y al menos un compuesto de Fórmula (6), seguida de la adición de un catalizador adecuado y la realización de la reacción a una temperatura de 30 °C a 120 °C, tal como de 70 °C a 90 °C, durante un tiempo de 2 a 24 horas, tal como de 2 a 6 horas.

50 Tal como se desvela en el presente documento, los politioéteres con terminación de tiol pueden comprender un politioéter polifuncional, es decir, pueden tener una funcionalidad promedio de más de 2,0. Los politioéteres con terminación de tiol polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos que tienen la estructura de Fórmula (7):



55 en las que: (i) A comprende, por ejemplo, una estructura de Fórmula (1), (ii) B denota un resto z -valente de un agente de polifuncionalización; y (iii) z tiene un valor promedio de más de 2,0 y, en determinadas realizaciones, un valor entre 2 y 3, un valor entre 2 y 4, un valor entre 3 y 6 y, en determinadas realizaciones, es un número entero de 3 a 6.

60 Los agentes de polifuncionalización adecuados para su uso en la preparación de tales polímeros polifuncionales con funcionalidad tiol incluyen agentes de trifuncionalización, es decir, compuestos en los que z es 3. Los agentes de trifuncionalización adecuados incluyen, por ejemplo, cianurato de trialilo (TAC), 1,2,3-propanotritiol, tritioles que contienen isocianurato y combinaciones de los mismos, tal como se desvela en la publicación estadounidense n.º 2010/0010133 en los párrafos [0102]-[0105], cuya parte citada se incorpora a modo de referencia en el presente documento. Otros agentes de polifuncionalización útiles incluyen trimetilolpropano trivinil éter y los politioles descritos

en la patente estadounidense n.º 4.366.307; 4.609.762; y 5.225.472. También se pueden usar mezclas de agentes de polifuncionalización.

Como resultado, los politioéteres con funcionalidad tiol adecuados para su uso en las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación pueden tener un amplio intervalo de funcionalidad promedio. Por ejemplo, los agentes de trifuncionalización pueden proporcionar funcionalidades promedio de 2,05 a 3,0, tales como de 2,1 a 2,6. Se pueden conseguir intervalos más amplios de funcionalidad promedio usando agentes de polifuncionalización tetrafuncionales o de funcionalidad más alta. La funcionalidad también puede verse afectada por factores, tales como la estequiometría, tal como entenderán aquellos expertos en la materia.

Los politioéteres con funcionalidad tiol que tienen una funcionalidad mayor de 2,0 se pueden preparar de una manera similar a los politioéteres con funcionalidad tiol difuncionales descritos en la publicación de estadounidense n.º 2010/0010133. En determinadas realizaciones, los politioéteres se pueden preparar 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. A continuación, se puede hacer reaccionar la mezcla, opcionalmente, en presencia de un catalizador adecuado, para proporcionar un politioéter con funcionalidad tiol que tenga una funcionalidad mayor de 2,0.

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

(a) un ditiol de Fórmula (5):



en las que:

R¹ se selecciona de 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 las que:

cada R³ se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y metilo;

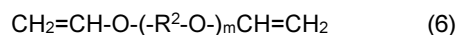
cada X se selecciona, de manera independiente, de -O-, -S-, -NH- y -NR-, en el que R se selecciona de hidrógeno y metilo;

s es un número entero de 2 a 6;

q es un número entero de 1 a 5; y

r es un número entero de 2 a 10; y

(b) un divinil éter de Fórmula (6):



en las que:

cada R² se selecciona, de manera independiente, de alcanodiilo C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄ y $-\text{[(CHR}^3\text{)}_s\text{-X]}_q\text{-(CHR}^3\text{)}_r\text{-}$, en el que s, q, r, R³ y X son tal como se han definido anteriormente;

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60; y

p es un número entero de 2 a 6.

Asimismo, en determinadas realizaciones, los reactivos comprenden (c) un compuesto polifuncional, tal como un compuesto B(-V)_z polifuncional, en el que B, -V y z son tal como se definen en el presente documento.

Los politioéteres terminados en tiol proporcionados por la presente divulgación representan politioéteres terminados en tiol que tienen una distribución de peso molecular. En determinadas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol útiles pueden presentar un peso molecular promedio en número que varía de 500 Daltons a 20.000 Daltons, en determinadas realizaciones, de 2.000 Daltons a 5.000 Daltons y, en determinadas realizaciones, de 3.000 Daltons a 4.000 Daltons. En determinadas realizaciones, los politioéteres terminados en tiol útiles presentan una polidiversidad (M_p/M_n); peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número) que varía de 1 a 20 y, en determinadas realizaciones, de 1 a 5. La distribución de peso molecular de politioéteres terminados en tiol se puede caracterizar mediante cromatografía de permeación en gel.

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

esencialmente libres, o libres, de enlaces de sulfona, éster y/o disulfuro.

A fin de preparar un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre, se puede hacer reaccionar un polímero que contiene azufre, tal como aquellos desvelados en el presente documento, con (b) un compuesto que tiene un grupo

5 que es reactivo con los grupos terminales del polímero que contiene azufre y un grupo aceptor de Michael. En determinadas realizaciones, el grupo aceptor de Michael se selecciona de una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldimina y una oxazolidina. En determinadas realizaciones, un grupo aceptor de Michael es una vinil cetona y, en determinadas realizaciones, una vinil sulfona, tal como divinil sulfona. En las realizaciones en las que el compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael es divinil sulfona, el polímero

10 que contiene azufre puede estar terminado en tiol, tal como un politioéter terminado en tiol, un polisulfuro terminado en tiol o una combinación de los mismos.

La reacción entre un polímero que contiene azufre y un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con un grupo terminal del polímero que contiene azufre puede realizarse en presencia de un

15 catalizador adecuado.

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un catalizador, tal como un catalizador de amina. Por ejemplo, en las realizaciones en las que el polímero que contiene azufre está terminado en tiol y el compuesto es un aceptor de Michael difuncional, la reacción puede tener lugar en

20 presencia de un catalizador de amina. Los ejemplos de catalizadores de amina adecuados incluyen, por ejemplo, trietilendiamina (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO), dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7 (DBU), pentametildietiltriethylamina (PMDETA), bencildimetilamina (BDMA), N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)éter y N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina.

25

Composiciones

Las sustancias químicas de adición de Michael se pueden emplear en diversas formas conjuntamente con los polímeros que contienen azufre para proporcionar composiciones curables. Por ejemplo, una composición curable

30 proporcionada por la presente divulgación puede comprender (a) un polímero que contiene azufre y un agente de curado de aceptor de Michael; (b) un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre y un agente de curado que comprende al menos dos grupos terminales que son reactivos con los grupos aceptores de Michael; o (c) un polímero que contiene azufre y un agente de curado que comprende una combinación de un aceptor de Michael monomérico y un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre.

35

Polímero que contiene azufre y agente de curado de aceptor de Michael

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un polímero que contiene azufre y un agente de curado de aceptor de Michael. Un polímero que contiene azufre puede

40 ser un politioéter o una combinación de politioéteres que tienen grupos terminales reactivos con el aceptor de Michael; un polisulfuro o combinación de polisulfuros que tienen grupos terminales reactivos con el aceptor de Michael; o una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre se termina en tiol. En tales realizaciones, un aceptor de Michael será polifuncional y tendrá grupos aceptores de Michael reactivos con los grupos terminales del polímero que contiene azufre.

45

En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende un politioéter terminado en tiol, que incluye cualquiera de los politioéteres terminados en tiol desvelados en el presente documento, tal como un politioéter terminado en tiol de Fórmula (1). En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre

50 comprende un politioéter terminado en tiol, tal como un politioéter terminado en tiol de Fórmula (4), Fórmula (4a) o una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre se selecciona de un polímero difuncional que contiene azufre, un polímero trifuncional que contiene azufre y una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, un polímero terminado en tiol comprende una mezcla de polímeros que contienen azufre que tienen una funcionalidad promedia de 2 a 3 y, en determinadas realizaciones, de 2,2 a 2,8. En determinadas realizaciones, un politioéter terminado en tiol comprende Permapol® 3.1E, disponible a través de

55 PRC-DeSoto International.

El aceptor de Michael polifuncional tiene al menos dos grupos aceptores de Michael. El aceptor de Michael polifuncional puede tener una funcionalidad promedia de aceptor de Michael de 2 a 6, de 2 a 4, de 2 a 3 y, en determinadas realizaciones, de 2,05 a 2,5. En determinadas realizaciones, el aceptor de Michael polifuncional es

60 difuncional, tal como, divinil cetona y divinil sulfona. Se puede preparar un aceptor de Michael que tenga una funcionalidad mayor de dos mediante la reacción de un compuesto que tenga un grupo aceptor de Michael y un grupo reactivo con grupos terminales de un agente de polifuncionalización, tal como aquellos desvelados en el presente documento, usando condiciones de reacción adecuadas.

65 En determinadas realizaciones en las que se usa un aceptor de Michael como agente de curado, el peso molecular del aceptor de Michael es menor de 600 Daltons, menor de 400 Daltons y, en determinadas realizaciones, menor de

200 Daltons.

5 En determinadas realizaciones, un aceptor de Michael comprende de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso de la composición, de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 8 % en peso, de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 6 % en peso y, en determinadas realizaciones, de aproximadamente el 3 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso, en el que el % en peso está basado en el peso total de sólidos en seco de la composición.

10 **Aducto de aceptor de Michael que contiene azufre y agente de curado**

En determinadas realizaciones, una composición comprende un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación y un agente de curado de polímero que contiene azufre.

15 En tales composiciones, un aducto que contiene azufre comprende cualquiera de aquellos desvelados en el presente documento. En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre comprende un aducto de politioéter y, en determinadas realizaciones, un aducto de politioéter tiene una funcionalidad promedia de 2 a 3, de 2,2 a 2,8 y, en determinadas realizaciones, de 2,4 a 2,6. En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre tiene una funcionalidad promedia de 2.

20 En determinadas realizaciones, un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre comprende un compuesto de Fórmula (3), Fórmula (3a) o una combinación de los mismos y el agente de curado de polímero que contiene azufre comprende un politioéter de Fórmula (4), Fórmula (4a) o una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, el aducto que contiene azufre comprende el aducto de aceptor de Michael de Permapol® 3.1E. En determinadas realizaciones, el agente de curado de polímero que contiene azufre comprende Permapol® 3.1E.

30 En determinadas realizaciones, un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre comprende un compuesto de Fórmula (3), Fórmula (3a) o una combinación de los mismos y el agente de curado de polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro. En determinadas realizaciones, el aducto que contiene azufre comprende el aducto de aceptor de Michael de Permapol® 3.1E. En determinadas realizaciones, el polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro seleccionado de un polisulfuro Thiokol-LP®, un polisulfuro Thioplast® y una combinación de los mismos.

35 En tales composiciones, los grupos aceptores de Michael del aducto son reactivos con los grupos terminales del polímero que contiene azufre. Por ejemplo, los grupos aceptores de Michael pueden ser grupos alquenoilo activados, por ejemplo, grupos aceptores de Michael y el polímero que contiene azufre comprende grupos tiol terminales.

40 Un polímero que contiene azufre usado como agente de curado comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael. Un polímero que contiene azufre usado como agente de curado en tales composiciones puede comprender un politioéter, que incluye cualquiera de aquellos desvelados en el presente documento, un polisulfuro, que incluye cualquiera de aquellos desvelados en el presente documento o una combinación de los mismos. El polímero que contiene azufre puede tener una funcionalidad promedia de aproximadamente 2 o cualquier funcionalidad de aproximadamente 2 y aproximadamente 6, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 o de aproximadamente 2 a aproximadamente 3.

45 En determinadas realizaciones, el agente de curado de polímero que contiene azufre comprende un politioéter terminado en tiol, tal como, por ejemplo, Permapol® 3.1E. En determinadas realizaciones, el polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro terminado en tiol, tal como, por ejemplo, un polisulfuro Thiokol-LP®, un polisulfuro Thioplast® o una combinación de los mismos.

50 En tales realizaciones, cuando se usa como agente de curado, un polímero que contiene azufre, comprende de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso de la composición, de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso, de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso y, en determinadas realizaciones, aproximadamente el 50 % en peso, en el que el % en peso está basado en el peso seco total de la composición.

60 En tales realizaciones, un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre comprende de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso de la composición, de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso, de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso y, en determinadas realizaciones, aproximadamente el 50 % en peso, en el que el % en peso está basado en el peso seco total de la composición.

65 Las composiciones que comprenden un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre y un agente de curado de polímero que contiene azufre pueden comprender un catalizador, tal como un catalizador de amina, incluyendo cualquiera de aquellos desvelados en el presente documento.

En determinadas realizaciones, una composición comprende un aducto de politioéter y un agente de curado. Un aducto de politioéter incluye cualquiera de aquellos desvelados en el presente documento, tal como aductos de politioéter de Fórmula (3), Fórmula (3a) y combinaciones de los mismos.

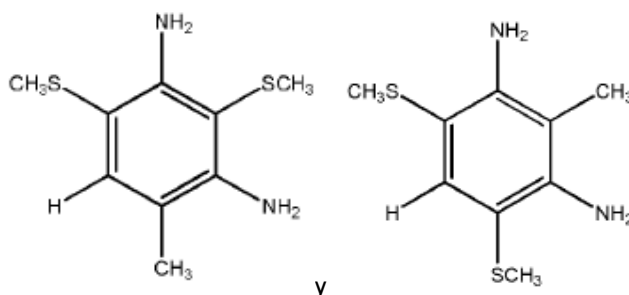
- 5 En determinadas realizaciones de tales composiciones, la composición comprende un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación y un agente de curado seleccionado de un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael, un tiol monomérico, un politiol, una poliamina, una poliamina bloqueada y una combinación de cualquiera de los anteriores. En determinadas realizaciones, el agente de curado comprende un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael; en determinadas realizaciones, un tiol monomérico; en determinadas realizaciones, un politiol; en determinadas realizaciones, una poliamina; y, en determinadas realizaciones, una poliamina bloqueada. En determinadas realizaciones de tales composiciones, un agente de curado comprende un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael y un compuesto que tiene al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael seleccionado de un tiol monomérico, un politiol, una poliamina, una poliamina bloqueada y una combinación de cualquiera de los anteriores.

- 20 En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael se selecciona de un polímero de politioéter que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael, un polímero de polisulfuro que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael y una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, los grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael son grupos tiol terminales. En tales realizaciones, un politioéter terminado en tiol puede seleccionarse de un politioéter de Fórmula (4), un politioéter de Fórmula (4a) y una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, el agente de curado de polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro terminado en tiol, tal como, por ejemplo, polímeros de polisulfuro Thiokol-LP® y Thioplast®.

- 30 En determinadas composiciones, el agente de curado comprende un tiol monomérico. Un tiol monomérico se refiere a un compuesto que tiene al menos dos grupos tiol terminales. Los ejemplos de tioles monoméricos incluyen ditioles de Fórmula (5). Los politioles se refieren a compuestos de mayor peso molecular que tienen grupos tiol terminales y grupos tiol en la cadena principal.

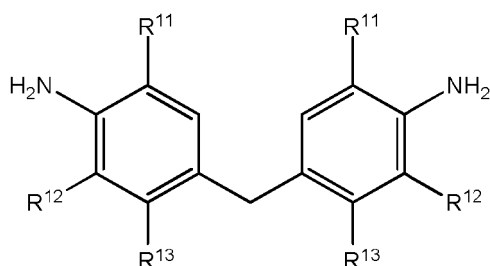
- 35 Los ejemplos de poliaminas incluyen, por ejemplo, poliaminas alifáticas, poliaminas cicloalifáticas, poliaminas aromáticas y mezclas de las mismas. En determinadas realizaciones, la poliamina puede incluir una poliamina que tiene al menos dos grupos funcionales elegidos, de manera independiente, de amina primaria (-NH₂), amina secundaria (-NH-) y combinaciones de las mismas. En determinadas realizaciones, la poliamina tiene al menos dos grupos amina primaria.

- 40 En determinadas realizaciones, una poliamina es una poliamina que contiene azufre. Los ejemplos de poliaminas que contienen azufre adecuadas son isómeros de bencenodiamina-bis(metil)-, tales como 1,3-bencenodiamina-4-metil-2,6-bis(metil)- y 1,3-bencenodiamina-2-metil-4,6-bis(metil)-, que tienen la estructura:



- 45 Tales poliaminas que contienen azufre están disponibles en el mercado, por ejemplo, a través de Albemarle Corporation con el nombre comercial Ethacure® 300.

Las poliaminas adecuadas también incluyen, por ejemplo, poliaminas que tienen la siguiente estructura:

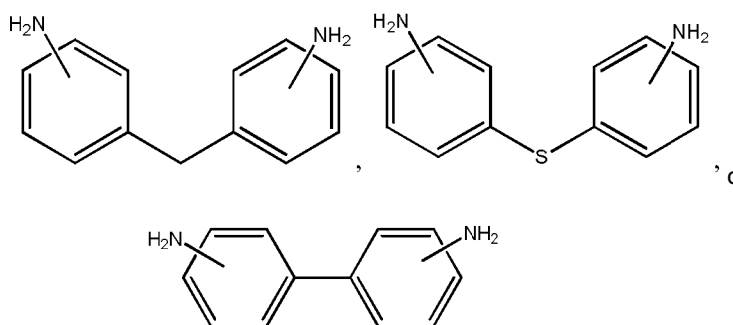


en la que cada R^{11} y R^{12} se selecciona, de manera independiente, de grupos metilo, etilo, propilo e isopropilo y cada R^{13} se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y cloro. Los ejemplos de agentes de curado que contienen amina adecuados incluyen los siguientes compuestos disponibles a través de Lonza Ltd. (Basilea, Suiza): Lonzacure® M-DIPA, Lonzacure® M-DMA, Lonzacure® M-MEA, Lonzacure® M-DEA, Lonzacure® M-MIPA, Lonzacure® M-CDEA.

En determinadas realizaciones, una poliamina comprende una diamina, tal como 4,4'-metilenobis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (Lonzacure® M-CDEA), 2,4-diamino-3,5-dietil-tolueno, 2,6-diamino-3,5-dietil-tolueno y mezclas de los mismos (colectivamente dietiltoluidiamina o DETDA), una diamina que contiene azufre, tal como Ethacure® 300, 4,4'-metileno-bis-(2-cloroanilina) y mezclas de las mismas. Otras diaminas adecuadas incluyen 4,4'-metileno-bis(dialquilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-dimetilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-dietilanilina), 4,4'-metileno-bis(2-etil-6-metilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-diisopropilanilina), 4,4'-metileno-bis(2-isopropil-6-metilanilina), 4,4'-metileno-bis(2,6-dietil-3-cloroanilina) y combinaciones de cualquiera de las anteriores.

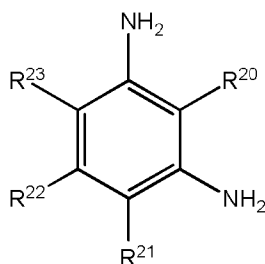
Además, los ejemplos de poliaminas adecuadas incluyen etilenoaminas, tales como, etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), piperazina, morfolina, morfolina sustituida, piperidina, piperidina sustituida, dietilendiamina (DEDA), 2-amino-1-etilpiperazina y combinaciones de las mismas. En determinadas realizaciones, una poliamina se puede seleccionar de uno o más isómeros de dialquil toluendiamina C_{1-3} , tales como, 3,5-dimetil-2,4-toluendiamina, 3,5-dimetil-2,6-toluendiamina, 3,5-dietil-2,4-toluendiamina, 3,5-dietil-2,6-toluendiamina, 3,5-diisopropil-2,4-toluendiamina, 3,5-diisopropil-2,6-toluendiamina y combinaciones de las mismas. En determinadas realizaciones, una poliamina se puede seleccionar de metileno dianilina, trimetilenglicol di(para-aminobenzoato) y combinaciones de los mismos.

En determinadas realizaciones, una poliamina incluye un compuesto que tiene la estructura:



En determinadas realizaciones, una poliamina incluye una o más metileno bis anilinas, uno o más sulfuros de anilina y/o una o más dianilinas que pueden representarse mediante las estructuras generales desveladas, por ejemplo, en el párrafo de la publicación estadounidense n.º 2011/0092639, que se incorpora a modo de referencia en el presente documento.

En determinadas realizaciones, una poliamina incluye compuestos representados mediante la estructura general:



5 en la que R²⁰, R²¹, R²² y R²³ se seleccionan, de manera independiente, alquilo C₁₋₃, CH₃-S- y halógeno, tal como, pero sin limitación, cloro o bromo. En determinadas realizaciones, una poliamina representada mediante la estructura inmediatamente anterior puede ser dietil tolueno diamina (DETDA), en la que R²³ es metilo, R²⁰ y R²¹ son, cada uno, etilo y R²² es hidrógeno. En determinadas realizaciones, la poliamina es 4,4'-metilendianilina.

10 Los ejemplos de poliaminas bloqueadas incluyen cetiminas, enaminas, oxazolidinas, aldiminas e imidazolidinas. En determinadas realizaciones, la poliamina bloqueada es Vestamin® A 139.

Aducto de polímero que contiene azufre, polímero que contiene azufre y compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael

15 En determinadas realizaciones, una composición comprende un polímero que contiene azufre y un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre. En determinadas realizaciones, una composición comprende un polímero que contiene azufre, un aceptor de Michael polifuncional y un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre.

20 En tales composiciones, un polímero que contiene azufre comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael. En tales composiciones, el polímero que contiene azufre se puede seleccionar de un polímero de politioéter, un polímero de polisulfuro o una combinación de los mismos, incluyendo un polímero de politioéter o polímero de polisulfuro adecuados proporcionados por la presente divulgación.

25 En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre se selecciona de tal manera que los grupos terminales son reactivos con el aceptor de Michael polifuncional y el aducto de aceptor de Michael que contiene azufre. En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre comprende grupos tiol terminales, incluyendo cualquiera de los politioéteres terminados en tiol, polisulfuros terminados en tiol y combinaciones de los mismos desveladas en el presente documento.

30 En determinadas realizaciones de tales composiciones, un aducto de polímero que contiene azufre comprende un aducto de polímero de politioéter proporcionado por la presente divulgación, un aducto de polímero de polisulfuro proporcionado por la presente divulgación o una combinación de los mismos.

35 Cuando una composición comprende un aceptor de Michael monomérico polifuncional, se puede usar cualquier aceptor de Michael monomérico adecuado que tenga al menos dos grupos aceptores de Michael, tales como, por ejemplo, divinil sulfona u otros aceptores de Michael, incluyendo cualquiera de aquellos desvelados en el presente documento.

40 En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre se selecciona de un politioéter de Fórmula (3), Fórmula (3a) y una combinación de los mismos; un aducto de aceptor de Michael polifuncional se selecciona de un aducto de Fórmula (4), Fórmula (4a) y una combinación de los mismos; y un aceptor de Michael monomérico polifuncional se selecciona de un compuesto que tiene dos o más grupos alquenoilo activados, tales como una vinil cetona o una vinil sulfona, tal como divinil sulfona.

45 En tales realizaciones, el aceptor de Michael polifuncional y el aducto de aceptor de Michael comprenden del 10 % en peso al 90 % en peso de la composición, del 20 % en peso al 80 % en peso, del 30 % en peso al 70 % en peso y, en determinadas realizaciones, del 40 % en peso al 60 % en peso, en el que el % en peso está basado en el peso total de sólidos en seco de la composición.

50 Las composiciones que comprenden un polímero que contiene azufre, un aceptor de Michael polifuncional y un aducto de polímero que contiene azufre pueden comprender un catalizador, tal como un catalizador de amina, incluyendo cualquiera de aquellos desvelados en el presente documento.

Mezcla de epoxi

55 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un agente de curado de epoxi. Por tanto, además de un agente de curado de aceptor de Michael, un agente de curado

de polímero que contiene azufre y/o un agente de curado de aducto de aceptor de Michael que contiene azufre, una composición puede comprender uno o más agentes de curado de poliepoxi. Los ejemplos de epoxis 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®, tales como DEN™ 438 (disponible a través de Dow), determinadas resinas epoxidadas insaturadas y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Un poliepóxido se refiere a un compuesto que tiene dos o más grupos epoxi reactivos.

En determinadas realizaciones, un agente de curado de poliepoxi comprende un polímero con funcionalidad epoxi. Los ejemplos de polímeros con funcionalidad epoxi adecuados incluyen los polímeros de poliformal con funcionalidad epoxi desvelados en la solicitud de patente estadounidense con n.º de serie 13/050.988 y los polímeros de polioéter con funcionalidad epoxi desvelados en la patente estadounidense n.º 7.671.145. En general, cuando se usa como agente de curado, un polímero con funcionalidad epoxi tiene un peso molecular menor de aproximadamente 2.000 Daltons, menor de aproximadamente 1.500, Daltons, menor de aproximadamente 1.000 Daltons y, en determinadas realizaciones, menor de aproximadamente 500 Daltons.

En tales composiciones, un epoxi puede comprender de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso de la composición, de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 8 % en peso, de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 6 % en peso y, en determinadas realizaciones, de aproximadamente el 3 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso, en el que el % en peso está basado en el peso total de sólidos de la composición.

Mezcla de isocianato

En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden un agente de curado de isocianato. Por tanto, además de un agente de curado de aceptor de Michael, un agente de curado de polímero que contiene azufre y/o un agente de curado de aducto de aceptor de Michael que contiene azufre, una composición puede comprender uno o más agentes de curado de poliisocianato que son reactivos con grupos tiol, pero no reactivos con los grupos aceptores de Michael, tales como los grupos vinil sulfona. Los ejemplos de agentes de curado de isocianato adecuados incluyen isocianato de alilo, isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo, diisocianato de tolueno y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los agentes de curado de isocianato están disponibles en el mercado e incluyen, por ejemplo, productos con los nombres comerciales Baydur® (Bayer MaterialScience), Desmodur® (Bayer MaterialScience), Solubond® (DSM), ECCO (ECCO), Vestanat® (Evonik), Irodur® (Huntsman), Rhodocoat™ (Perstorp) y Vanchem® (V.T. Vanderbilt). En determinadas realizaciones, un agente de curado de poliisocianato comprende grupos isocianato que son reactivos con los grupos tiol y que son menos reactivos con los grupos aceptores de Michael.

En determinadas realizaciones, un agente de curado de isocianato comprende un polímero con funcionalidad isocianato. Los ejemplos de polímeros con funcionalidad isocianato adecuados incluyen los polímeros de poliformal con funcionalidad isocianato desvelados en la solicitud de patente estadounidense con n.º de serie 13/051.002. En general, cuando se usa como agente de curado, un polímero con funcionalidad isocianato tiene un peso molecular menor de aproximadamente 2.000 Daltons, menor de aproximadamente 1.500, Daltons, menor de aproximadamente 1.000 Daltons y, en determinadas realizaciones, menor de aproximadamente 500 Daltons.

En tales composiciones, un epoxi puede comprender de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso de la composición, de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 8 % en peso, de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 6 % en peso y, en determinadas realizaciones, de aproximadamente el 3 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso de la composición, en el que el % en peso está basado en el peso total de sólidos de la composición.

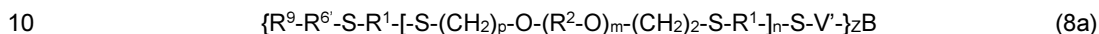
Curado de hidroxilo y amina

Los aductos de aceptor de Michael que contienen azufre proporcionados por la presente divulgación también pueden modificarse para su uso en aplicaciones particulares y sustancias químicas de curado. Por ejemplo, las aplicaciones de sellado por pulverización requieren un curado rápido sin calentamiento. Los sistemas a base de aminas que usan agentes de curado de epoxi son muy adecuados para tales aplicaciones. Por consiguiente, los aductos de aceptor de Michael que contienen azufre pueden adaptarse a otras sustancias químicas de curado mediante la modificación o la protección de los grupos aceptores de Michael terminales con, por ejemplo, los grupos hidroxilo o grupos amina.

Los aductos que contienen azufre terminados en hidroxilo se pueden preparar mediante la reacción de un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación, tal como un aducto de Fórmulas (1), Fórmula (3) o Fórmula (3a), y un compuesto que tiene un grupo tiol terminal y un grupo hidroxilo terminal. En determinadas realizaciones, un compuesto que tiene un grupo tiol terminal y un grupo hidroxilo terminal tiene la estructura HS-R¹¹-OH, en la que R¹¹ se selecciona de alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, arenodiilo C₆₋₈, alcanoarendiilo C₆₋₁₀, heteroarendiilo C₅₋₈ y $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X-}]_q\text{-(CHR}^3)_r$, en el que q, r, s, X y R³ se definen tal como para la Fórmula (5). En determinadas realizaciones, un aducto que

contiene azufre se deriva de Permapol® 3.1E. La reacción puede tener lugar en presencia de un catalizador a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 50 °C.

5 En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre terminado en hidroxilo comprende un aducto de politioéter terminado en hidroxilo de Fórmula (8), un aducto de politioéter terminado en hidroxilo de Fórmula (8a) y una combinación de los mismos:



en las que:

15 cada R¹ se selecciona, de manera independiente, de alcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y $[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, en las 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;

20 cada R³ se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y metilo; y

cada X se selecciona, de manera independiente, de -O-, -S- y -NHR-, en el que R se selecciona de hidrógeno y metilo;

25 cada R² se selecciona, de manera independiente, de alcanodiilo C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄ y $[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, en el que s, q, r, R y X son tal como se definen para R¹;

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 agente de polifuncionalización terminado en vinilo z-valente B(-V)_z en el que:

30 z es un número entero de 3 a 6; y

cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal;

35 cada -V' se deriva de la reacción de -V con un tiol;

cada -R⁶ es -CH₂-C(R⁴)₂-S(O)₂-C(R⁴)₂-CH₂-, en el que cada R⁴ se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y

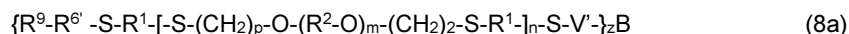
cada R⁹ es un resto que tiene un grupo hidroxilo terminal.

40 En determinadas realizaciones de Fórmula (8) y de Fórmula (8a), R⁹ es -S-R¹¹-OH, en el que R¹¹ se define en el presente documento.

45 En determinadas realizaciones, las composiciones comprenden uno o más aductos que contienen azufre terminados en hidroxilo y uno o más agentes de curado de poliisocianato. Los ejemplos de agentes de curado de isocianato adecuados incluyen diisocianato de tolueno y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los agentes de curado de isocianato están disponibles en el mercado e incluyen, por ejemplo, productos con los nombres comerciales Baydur® (Bayer MaterialScience), Desmodur® (Bayer MaterialScience), Solubond® (DSM), ECCO (ECCO), Vestanat® (Evonik), Irodur® (Huntsman), Rhodocoat™ (Perstorp) y Vanchem® (V.T. Vanderbilt).

50 Los aductos que contienen azufre terminados en amina se pueden preparar mediante la reacción de un aducto de aceptor de Michael que contiene azufre proporcionado por la presente divulgación, tal como un aducto de Fórmulas (1), (3) o (3a), y un compuesto que tiene un grupo tiol terminal y un grupo amina terminal. En determinadas realizaciones, un compuesto que tiene un grupo tiol terminal y un grupo hidroxilo terminal tiene la estructura HS-R¹¹-N(R¹²)H, en el que R¹¹ se selecciona de alcanodiilo C₂₋₆, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈, arenodiilo C₆₋₈, alcanoarendiilo C₆₋₁₀, heteroarendiilo C₅₋₈ y $[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$, en el que q, r, s, X y R³ se definen tal como para la Fórmula (5). En determinadas realizaciones, R¹² se selecciona de hidrógeno y alquilo C₁₋₃ y, en determinadas realizaciones, R¹² es hidrógeno. En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre se deriva de Permapol® 3.1E. La reacción puede tener lugar en presencia de un catalizador a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 50 °C.

60 En determinadas realizaciones, un aducto que contiene azufre terminado en amina comprende un aducto de politioéter terminado en amina de Fórmula (8), un aducto de politioéter terminado en amina de Fórmula (8a) y una combinación de los mismos:



en las que:

5 cada R¹ se selecciona, de manera independiente, de alcanodiilo C₂₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₀, heterocicloalcanodiilo C₅₋₈ y $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$, en las 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;

10 cada R³ se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y metilo; y

cada X se selecciona, de manera independiente, de -O-, -S- y -NHR-, en el que R se selecciona de hidrógeno y metilo;

15 cada R² se selecciona, de manera independiente, de alcanodiilo C₁₋₁₀, cicloalcanodiilo C₆₋₈, alcanocicloalcanodiilo C₆₋₁₄ y $[-(\text{CHR}^3)_s\text{-X}]_q\text{-}(\text{CHR}^3)_r$, en el que s, q, r, R³ y X son tal como se definen para R¹;

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

20 B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización terminado en vinilo z-valente B(-V)_z en el que:

z es un número entero de 3 a 6; y

cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal;

cada -V'- se deriva de la reacción de -V con un tiol;

25 cada -R⁶- es -CH₂-C(R⁴)₂-S(O)₂-C(R⁴)₂-CH₂-, en el que cada R⁴ se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y alquilo C₁₋₃; y

cada R⁹ es un resto que tiene un grupo amino terminal.

30 En determinadas realizaciones, R⁹ es HS-R¹¹-N(R¹²)H y, en determinadas realizaciones de Fórmula (8) y Fórmula (8a), R⁹ es -S-R¹¹-NH₂.

En determinadas realizaciones, las composiciones comprenden uno o más aductos que contienen azufre terminados en amina y uno o más agentes de curado de poliisocianato, tales como cualquiera de aquellos desvelados en el presente documento.

35

Composiciones

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

45

En las composiciones que comprenden compuestos epoxi, la composición puede comprender un catalizador básico, incluyendo catalizadores de amina, tales como cualquiera de los desvelados en el presente documento.

50 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden uno o más promotores de adhesión. Uno o más promotores de adhesión adicionales pueden estar presente en una cantidad del 0,1 % en peso al 15 % en peso de una composición, menor del 5 % en peso, menor del 2 % en peso y, en determinadas realizaciones, menor del 1 % en peso, basándose en el peso seco total de la composición. Los ejemplos de promotores de adhesión incluyen compuestos fenólicos, tales como resina fenólica Methylon®, y organosilanos, tales como silanos con funcionalidad epoxi, mercapto o amino, tales como Silquest® A-187 y Silquest A-1 100. Otros promotores de adhesión útiles son conocidos en la técnica.

55

60 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden comprender uno o más tipos diferentes de carga. Las cargas adecuadas incluyen aquellas comúnmente conocidas en la técnica, incluyendo cargas inorgánicas, tales como negro de carbono y carbonato de calcio (CaCO₃), sílice, polímeros en polvo y cargas ligeras. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, aquellas descritas en la patente estadounidense n.º 6.525.168. En determinadas realizaciones, una composición incluye del 5 % en peso al 60 % en peso de la carga o una combinación de cargas, del 10 % en peso al 50 % en peso y, en determinadas realizaciones, del 20 % en peso al 40 % en peso, basándose en el peso seco total de la composición. Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación pueden incluir, además, uno o más colorantes, agentes tixotrópicos, aceleradores, retardantes de llama, promotores de adhesión, disolventes, agentes enmascarantes o una combinación de cualquiera de los anteriores. Tal como puede apreciarse, las cargas y los aditivos empleados en una composición se pueden

65

seleccionar para que sean compatibles entre sí, así como también el componente polimérico, el agente de curado y/o el catalizador.

- 5 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación incluyen partículas de carga de baja densidad. Tal como se usa en el presente documento, la baja densidad, cuando se usa con referencia a tales partículas, significa que las partículas tienen un peso específico de no más de 0,7, en determinadas realizaciones, no más de 0,25 y, en determinadas realizaciones, no más de 0,1. Las partículas de carga ligera adecuadas a menudo pertenecen a dos categorías: microesferas y partículas amorfas. El peso específico de las microesferas puede variar de 0,1 a 0,7 e incluyen, por ejemplo, espuma de poliestireno, microesferas de poliacrilatos
- 10 y poliolefinas y microesferas de sílice que tienen tamaños de partícula que varían de 5 a 100 micrómetros y un peso específico de 0,25 (Eccospheres®). Otros ejemplos incluyen microesferas de alúmina/sílice que tienen tamaños de partícula en el intervalo de 5 a 300 micrómetros y un peso específico de 0,7 (Fillite®), microesferas de silicato de aluminio que tienen un peso específico de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,7 (Z-Light®), microesferas de copolímero de polivinilideno revestido de carbonato de calcio que tienen un peso específico de 0,13 (Dualite® 6001AE) y microesferas de copolímero de acrilonitrilo revestido de carbonato de calcio, tales como Dualite® E135, que tienen un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 40 µm y una densidad de 0,135 g/cc (Henkel). Las cargas adecuadas para disminuir el peso específico de la composición incluyen, por ejemplo, microesferas huecas, tales como microesferas Expancel® (disponibles a través de AkzoNobel), o microesferas de polímero de baja densidad Dualite® (disponibles a través de Henkel). En determinadas realizaciones, las composiciones
- 15 proporcionadas por la presente divulgación incluyen las partículas de carga ligera que comprenden una superficie exterior revestida de un revestimiento delgado, tales como aquellas descritas en la publicación estadounidense n.º 2010/0041839 en los párrafos [0016]-[0052], cuya parte citada se incorpora a modo de referencia en el presente documento.
- 25 En determinadas realizaciones, una carga 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 determinadas realizaciones, menos del 0,5 % en peso de una composición, en la que el % en peso está basado en el peso total de sólidos en seco de la composición.
- 30 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden al menos una carga que es eficaz para reducir el peso específico de la composición. En determinadas realizaciones, el peso específico de una composición es de 0,8 a 1, de 0,7 a 0,9, de 0,75 a 0,85 y, en determinadas realizaciones, es de 0,8. En determinadas realizaciones, el peso específico de una composición es menor de aproximadamente 0,9, menor de aproximadamente 0,8, menor de aproximadamente 0,75, menor de aproximadamente 0,7, menor de aproximadamente 0,65, menor de aproximadamente 0,6 y, en determinadas realizaciones, menor de aproximadamente 0,55.
- 35 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden una carga conductora de electricidad. La conductividad eléctrica y la efectividad de protección EMI/RFI se pueden conferir a la composición mediante la incorporación de materiales conductores dentro del polímero. Los elementos conductores pueden incluir, por ejemplo, partículas metálicas o chapadas en metal, tejidos, mallas, fibras y combinaciones de los mismos. El metal puede estar en forma de, por ejemplo, filamentos, partículas, copos o esferas. Los ejemplos de metales incluyen cobre, níquel, plata, aluminio, estaño y acero. Otros materiales conductores que pueden usarse para conferir eficacia de protección EMI/RFI a las composiciones de polímero
- 40 incluyen partículas conductoras o fibras que comprenden carbono o grafito. También se pueden usar polímeros conductores, tales como politiofenos, polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno)vinileno, sulfuro de polifenileno, polifenileno y poliacetileno.
- 45 Los ejemplos de cargas no conductoras de la electricidad incluyen materiales, tales como, pero sin limitación, carbonato de calcio, mica, poliamida, sílice pirógena, polvo de tamiz molecular, microesferas, dióxido de titanio, creta, negros alcalinos, celulosa, sulfuro de zinc, espato pesado, óxidos alcalinotérreos, hidróxidos alcalinotérreos y similares. Las cargas también incluyen materiales de alto espacio de banda, tales como sulfuro de zinc y compuestos inorgánicos de bario. En determinadas realizaciones, una composición de base conductora de electricidad puede comprender una cantidad de carga no conductora de electricidad que varía del 2 % en peso al
- 50 10 % en peso, basado en el peso total de la composición de base, y, en determinadas realizaciones, puede variar del 3 % en peso al 7 % en peso. En determinadas realizaciones, una composición de agente de curado puede comprender una cantidad de carga no conductora de electricidad que varía de menos del 6 % en peso y, en determinadas realizaciones, que varía del 0,5 % en peso al 4 % en peso, basado en el peso total de la composición de agente de curado.
- 55 60 Las cargas usadas para conferir conductividad eléctrica y eficacia de protección EMI/RFI a las composiciones de polímero se conocen bien en la técnica. Los ejemplos de cargas conductoras de electricidad incluyen cargas conductoras de electricidad basadas en metales nobles, tales como plata pura; metales nobles chapados en metales nobles, tales como oro chapado en plata; metales no nobles chapados en metales nobles, tales como cobre chapado en plata, níquel o aluminio, por ejemplo, partículas de núcleo de aluminio chapado en plata o partículas de cobre chapado en platino; vidrio, plástico o cerámica chapados en metales nobles, tales como microesferas de vidrio
- 65

chapado en plata, microesferas de aluminio chapado en metal noble o de plástico chapado en metal noble; mica chapada en metal noble; y otras de tales cargas conductoras de metal noble. También se pueden usar materiales basados en metales no nobles e incluyen, por ejemplo, metales no nobles chapados en metales no nobles, tales como partículas de hierro revestido de cobre o cobre chapado en níquel; metales no nobles, por ejemplo, cobre, aluminio, níquel, cobalto; metales no nobles chapados en metales no nobles, por ejemplo, grafito chapado en níquel y materiales no metálicos, tales como negro de carbono y grafito. Las combinaciones de cargas conductoras de electricidad también se pueden usar para satisfacer la conductividad deseada, la eficacia de protección EMI/RFI, la dureza y otras propiedades adecuadas para una aplicación particular.

La forma y el tamaño de las cargas conductoras de electricidad usadas en las composiciones de la presente divulgación pueden ser de cualquier forma y tamaño adecuados para conferir eficacia de protección EMI/RFI a la composición curada. Por ejemplo, las cargas pueden tener cualquier forma que se use generalmente en la fabricación de cargas conductoras de electricidad, incluyendo esféricas, copos, plaquetas, partículas, polvo, irregulares, fibras y similares. En determinadas composiciones sellantes de la divulgación, una composición de base puede comprender grafito revestido de Ni como partícula, polvo o copo. En determinadas realizaciones, la cantidad de grafito revestido de Ni en una composición de base puede variar del 40 % en peso al 80 % en peso y, en determinadas realizaciones, puede variar del 50 % en peso al 70 % en peso, basado en el peso total de la composición de base. En determinadas realizaciones, una carga conductora de electricidad puede comprender fibra de Ni. La fibra de Ni puede tener un diámetro que varía de 10 μm a 50 μm y tener una longitud que varía de 250 μm a 750 μm . Una composición de base puede comprender, por ejemplo, una cantidad de fibra de Ni que varía del 2 % en peso al 10 % en peso y, en determinadas realizaciones, del 4 % en peso al 8 % en peso, basado en el peso total de la composición de base.

Las fibras de carbono, particularmente las fibras de carbono grafitizadas, también se pueden usar para conferir conductividad eléctrica a las composiciones de la presente divulgación. Las fibras de carbono, formadas mediante métodos de pirólisis en fase de vapor y grafitizadas mediante tratamiento térmico y que son huecas o sólidas con un diámetro de fibra que varía de 0,1 micrómetros a varios micrómetros, tienen una alta conductividad eléctrica. Tal como se desvela en la patente estadounidense n.º 6.184.280, las microfibras de carbono, los nanotubos o fibrillas de carbono que tienen un diámetro exterior de menos de 0,1 μm a decenas de nanómetros se pueden usar como cargas conductoras de electricidad. Un ejemplo de fibra de carbono grafitizada adecuada para composiciones conductoras de la presente divulgación incluye PANEX 3OMF (Zoltek Companies, Inc., St. Louis, MO), una fibra redonda de 0,921 μm de diámetro que tiene una resistividad eléctrica de 0,00055 $\Omega\text{-cm}$.

El tamaño de partícula promedio de una carga conductora de electricidad puede estar dentro de un intervalo útil para conferir conductividad eléctrica a una composición basada en polímero. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el tamaño de partícula de la una o más cargas puede variar de 0,25 μm a 250 μm , en determinadas realizaciones, puede variar de 0,25 μm a 75 μm y, en determinadas realizaciones, puede variar de 0,25 μm a 60 μm . En determinadas realizaciones, la composición de la presente divulgación puede comprender Ketjen Black EC-600 JD (Akzo Nobel, Inc., Chicago, IL), un negro de carbono conductor de electricidad caracterizado por una absorción de yodo de 1.000-11.500 mg/g (método de ensayo J0/84-5) y un volumen de poro de 480-510 $\text{cm}^3/100\text{ g}$ (absorción de DBP, KTM 81-3504). En determinadas realizaciones, una carga de negro de carbono conductora de electricidad es Black Pearls 2000 (Cabot Corporation, Boston, MA).

En determinadas realizaciones, los polímeros conductores de electricidad se pueden usar para conferir o modificar la conductividad eléctrica de las composiciones de la presente divulgación. Se sabe que los polímeros que tienen átomos de azufre incorporados en grupos aromáticos o adyacentes a dobles enlaces, tales como en el sulfuro de polifenileno y el politiofeno, son conductores de electricidad. Otros polímeros conductores de electricidad incluyen, por ejemplo, polipirroles, polianilina, poli(p-fenileno)vinileno y poliacetileno. En determinadas realizaciones, los polímeros que contienen azufre que forman una composición de base pueden ser polisulfuros y/o politioéteres. Como tales, los polímeros que contienen azufre pueden comprender grupos azufre aromáticos y átomos de azufre adyacentes a los dobles enlaces conjugados, tales como grupos vinilciclohexeno-dimercaptodioxoetano, para potenciar la conductividad eléctrica de las composiciones de la presente divulgación.

Las composiciones de la presente divulgación pueden comprender más de una carga conductora de electricidad y la más de una carga conductora de electricidad pueden ser del mismo o diferentes materiales y/o formas. Por ejemplo, una composición sellante puede comprender fibras de Ni conductoras de electricidad y grafito revestido de Ni conductor de electricidad en forma de polvo, partículas o copos. La cantidad y el tipo de carga conductora de electricidad se puede seleccionar para producir una composición sellante que, cuando se cura, presenta una resistencia de la lámina (resistencia de cuatro puntos) de menos de 0,50 Ω/cm^2 y, en determinadas realizaciones, una resistencia de la lámina menor de 0,15 Ω/cm^2 . La cantidad y el tipo de carga también se puede seleccionar para proporcionar una protección EMI/RFI eficaz en un intervalo de frecuencia de entre 1 MHz a 18 GHz para una abertura sellada usando una composición sellante de la presente divulgación.

La corrosión galvánica de superficies metálicas diferentes y las composiciones conductoras de la presente divulgación se pueden minimizar o evitar mediante la adición de inhibidores de la corrosión a la composición y/o la selección de cargas conductoras adecuadas. En determinadas realizaciones, los inhibidores de la corrosión incluyen

5 cromato de estroncio, cromato de calcio, cromato de magnesio y combinaciones de los mismos. La patente estadounidense n.º 5.284.888 y la patente estadounidense n.º 5.270.364 desvelan el uso de triazoles aromáticos para inhibir la corrosión de superficies de aluminio y acero. En determinadas realizaciones, se puede usar un eliminador de oxígeno de sacrificio, tal como Zn, como inhibidor de la corrosión. En determinadas realizaciones, el inhibidor de la corrosión puede comprender menos del 10 % en peso del peso total de la composición conductora de electricidad. En determinadas realizaciones, el inhibidor de la corrosión puede comprender una cantidad que varía del 2 % en peso al 8 % en peso del peso total de la composición conductora de electricidad. La corrosión entre superficies metálicas diferentes también puede minimizarse o evitarse mediante la selección del tipo, la cantidad y las propiedades de las cargas conductoras que comprenden la composición.

10 En determinadas realizaciones, un polímero que contiene azufre y/o un aducto de polímero que contiene azufre comprende de aproximadamente el 50 % en peso a aproximadamente el 90 % de una composición, de aproximadamente el 60 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso, de aproximadamente el 70 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso y, en determinadas realizaciones, de aproximadamente el 80 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso de la composición, en el que el % en peso está basado en el peso total de sólidos en seco de la composición.

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

25 **Composiciones que contienen un catalizador de liberación controlada**

30 Como mejora adicional para tales composiciones, resulta deseable prolongar la vida útil y controlar la velocidad de curado. Estas y otras propiedades se pueden lograr mediante el uso de un catalizador de amina de liberación controlada. Por consiguiente, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprenden (a) un compuesto que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael; (b) un compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael; y (c) un catalizador de amina de liberación controlada, en las que al menos uno de (a) y (b) comprende un polímero de politioéter.

35 Se desvelan sistemas en los que un catalizador de amina de liberación controlada se libera mediante mecanismos fotolíticos, hidrolíticos, térmicos o ultrasónicos. Tras la liberación del catalizador de amina mediante uno cualquiera de los mecanismos, la amina catalítica cataliza la reacción de adición de Michael entre un compuesto terminado con grupos reactivos con grupos aceptores de Michael, tales como grupos tiol terminales, y un compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael. El compuesto que tiene al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael puede ser una molécula pequeña, tal como una molécula que tenga un peso molecular menor de 400 Daltons, un polímero que contiene azufre, tal como un politioéter, o una combinación de los mismos. El compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael puede ser una molécula pequeña y/o puede ser un aducto de aceptor de Michael. Un aducto de aceptor de Michael adecuado comprende un compuesto que contiene azufre, tal como un politioéter, que se termina con grupos aceptores de Michael. En determinadas realizaciones, al menos uno del compuesto terminado con grupos reactivos con grupos aceptores de Michael y el compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael comprende un politioéter.

40 En determinadas realizaciones, las composiciones que tienen una vida útil prolongada y una velocidad de curado controlada pueden obtenerse mediante el uso de un catalizador de amina de liberación controlada. En estos sistemas, se protege o encapsula un catalizador de amina, tal como una base fuerte o una amina primaria, que produce una velocidad de reacción rápida y se dispersa en la composición. Tras la exposición, por ejemplo, a radiación ultravioleta, humedad o temperatura, la amina catalítica se libera y cataliza la reacción de adición de Michael. En determinadas realizaciones, los sistemas proporcionan una vida útil mayor de 2 horas a 12 horas y se curan en 24 a 72 horas, tras el tiempo de trabajo útil.

50 En determinadas realizaciones, las composiciones comprenden: (a) un compuesto que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael; (b) un compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael; y (c) un catalizador de amina de liberación controlada, en las que al menos uno de (a) y (b) comprende un polímero de politioéter.

60 En determinadas realizaciones, se proporcionan métodos de uso de una composición que comprende (a) un compuesto que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael; (b) un compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael; y (c) un catalizador de amina de liberación controlada, en los que al menos uno de (a) y (b) comprende un polímero de politioéter.

65 **Catalizador de amina de liberación controlada**

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

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

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

En determinadas realizaciones, el catalizador de amina se selecciona de DBU, DABCO, IPDA, una amina primaria
30 C₆₋₁₀ y una combinación de cualquiera de los anteriores.

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

35 Cuando se liberan, los catalizadores de amina de liberación controlada proporcionados por la presente divulgación catalizan la reacción entre un compuesto que contiene al menos dos grupos terminales que son reactivos con los grupos aceptores de Michael y un compuesto que comprende al menos dos grupos aceptores de Michael.

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

45 **Catalizador de amina fotolábil de liberación controlada**

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

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

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

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

65 **Catalizador de amina de liberación con la humedad**

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

En determinadas realizaciones, una composición que comprende un catalizador de amina de liberación con la humedad comprende del 0,1 % en peso al 2 % en peso de agua, del 0,2 % en peso al 1,5 % en peso de agua y, en determinadas realizaciones, del 0,5 % en peso al 1 % en peso de agua. La composición se almacena a baja temperatura, tales como a una temperatura menor de 0 °C, menor de -20 °C, o, en determinadas realizaciones, menor de -40 °C. Cuando la composición se calienta antes y/o durante la aplicación, el agua desbloquea la amina bloqueada para catalizar la reacción de adición de Michael.

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

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

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

Las composiciones que comprenden un catalizador de amina bloqueado de liberación con la humedad, además de almacenarse a baja temperatura, se pueden almacenar para evitar la exposición a la humedad ambiental.

Encapsulación de matriz

La encapsulación de matriz es un proceso mediante el que las gotas o partículas de material líquido o sólido quedan retenidas entre las cadenas laterales de un polímero cristalino. Al aumentar la temperatura, el polímero cristalino se vuelve amorfo y libera las gotas o partículas al medio. Los encapsulantes de matriz proporcionados por la presente divulgación comprenden un material de matriz cristalino que incorpora gotas o partículas que comprenden un catalizador de amina. Por tanto, la velocidad de reacción en cierto modo está controlada por una difusión térmicamente dependiente del catalizador de amina a partir del polímero cristalino. Los polímeros cristalinos pueden tener un punto de fundición nítido bien definido o pueden presentar un intervalo de puntos de fundición. El uso de polímeros de cera para el encapsulado de catalizadores de amina usados en las composiciones de adición de Michael se desvela en la publicación de solicitud estadounidense n.º 2007/0173602.

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

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

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

En determinadas realizaciones, la composición puede comprender del 0,1 % en peso al 25 % en peso, del 1 % en peso al 15 % en peso y, en determinadas realizaciones, del 5 % en peso al 10 % en peso de un encapsulante de

matriz que comprende un catalizador de amina. Esto se correlaciona con de aproximadamente el 0,01 % en peso al 2 % en peso, del 0,05 % en peso al 1,5 % en peso y, en determinadas realizaciones, del 0,5 % en peso al 1 % en peso de un catalizador de amina.

- 5 En determinadas realizaciones, un encapsulante de matriz adecuado para su uso en las composiciones proporcionadas por la presente divulgación comprende una relación (% en peso/% en peso) de % en peso de catalizador de amina respecto a % en peso de polímero de matriz de 1 a 15, de 2 a 10 y, en determinadas realizaciones, de 5 a 8.
- 10 Las composiciones que comprenden un compuesto que contiene azufre, un aceptor de Michael polifuncional y un aducto que contiene azufre comprenden un catalizador de liberación controlada, incluyendo cualquiera de aquellos desvelados en el presente documento.

Usos

- 15 Las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden usar, por ejemplo, en composiciones sellantes, de revestimiento, encapsulantes y de encapsulado. Un sellante incluye una composición que puede producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones operativas, tales como humedad y temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, tales como agua, combustible y otros líquidos y gases.
- 20 Una composición de revestimiento incluye un revestimiento que se aplica a la superficie de un sustrato para, por ejemplo, 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 encapsulado incluye un material útil en un conjunto electrónico para proporcionar resistencia al impacto y a la vibración y para excluir la humedad y los agentes corrosivos. En determinadas realizaciones, las composiciones sellantes proporcionadas por la presente divulgación son útiles, por ejemplo, como sellantes en la industria aeroespacial y como revestimientos para tanques de combustible.
- 25

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

30

35

En las composiciones de dos envases, se pueden incluir uno o más catalizadores de amina de liberación controlada en cualquier componente o en ambos componentes. En determinadas realizaciones, el catalizador de liberación controlada puede ser un tercer componente que se mezcla con un politioéter y componentes de aceptor de Michael antes de su uso. En determinadas realizaciones, las composiciones se proporcionan como una composición de una parte. Tales composiciones de una parte se mantienen y almacenan en condiciones tales que el catalizador de liberación controlada no se libera sustancialmente. Por ejemplo, una composición que comprende un catalizador fotolábil se puede proteger de la radiación UV, un catalizador de liberación con la humedad se puede sellar de la humedad y la helada y una composición que comprende un encapsulante de matriz se puede almacenar a temperatura por debajo de la temperatura de fundición del polímero encapsulante de matriz.

40

45

Las composiciones, incluyendo los sellantes, proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar a cualquiera de diversos sustratos. Los ejemplos de sustratos a los que se puede aplicar una composición incluyen metales, tales como titanio, acero inoxidable y aluminio, cualquiera de los que se puede anodizar, imprimir, revestir con material orgánico o revestir con cromato; epoxi; uretano; grafito; compuesto de fibra de vidrio; Kevlar®; acrílicos; y policarbonatos. En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación se pueden aplicar a un revestimiento sobre un sustrato, tal como un revestimiento de poliuretano.

50

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

55

Adicionalmente, se proporcionan métodos para sellar una abertura utilizando una composición proporcionada por la presente divulgación. Estos métodos comprenden, por ejemplo, aplicar una composición proporcionada por la presente divulgación a una superficie para sellar una abertura y curar la composición. En determinadas realizaciones, un método para sellar una abertura comprende (a) aplicar una composición sellante proporcionada por la presente divulgación a una o más superficies que definen una abertura, (b) ensamblar las superficies que definen la abertura y (c) curar el sellante, para proporcionar una abertura sellada.

60

65

En determinadas realizaciones, una composición se puede curar en condiciones ambientales, en la que las

- condiciones ambientales se refieren a una temperatura de 20 °C a 25 °C y a la humedad atmosférica. En determinadas realizaciones, una composición se puede curar en condiciones que abarcan una temperatura de 0 °C a 100 °C y una humedad del 0 % de humedad relativa al 100 % de humedad relativa. En determinadas realizaciones, una composición se puede curar a una temperatura más alta, tal como al menos 30 °C, al menos 40 °C y, en determinadas realizaciones, al menos 50 °C. En determinadas realizaciones, una composición se puede curar a temperatura ambiente, por ejemplo, 25 °C. En determinadas realizaciones, una composición se puede curar con la exposición a radiación actínica, tal como radiación ultravioleta. Tal como también se apreciará, los métodos se pueden usar para sellar aberturas en vehículos aeroespaciales, incluyendo aeronaves y vehículos aeroespaciales.
- 10 En determinadas realizaciones, la composición consigue un curado sin adherencia en menos de aproximadamente 2 horas, menos de aproximadamente 4 horas, menos de aproximadamente 6 horas, menos de aproximadamente 8 horas y, en determinadas realizaciones, menos de aproximadamente 10 horas, a una temperatura de menos de aproximadamente 200 °F (93 °C).
- 15 El tiempo para formar un sello viable usando composiciones curables de la presente divulgación puede depender de varios factores, que pueden ser apreciados por parte de aquellos expertos en la materia y según se definen mediante los requisitos de las normas y especificaciones aplicables. En general, las composiciones curables de la presente divulgación desarrollan resistencia a la adhesión dentro de las 24 horas a las 30 horas y el 90 % de la resistencia a la adhesión completa se desarrolla de 2 días a 3 días, después del mezclado y la aplicación a una superficie. En general, la resistencia a la adhesión completa, así como otras propiedades de las composiciones curadas de la presente divulgación, se desarrollan completamente dentro de los 7 días siguientes al mezclado y la aplicación de una composición curable a una superficie.
- 20 Las composiciones curadas desveladas en el presente documento, tales como los sellantes curados, presentan propiedades aceptables para su uso en aplicaciones aeroespaciales. En general, resulta deseable que los sellantes usados en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales presenten las siguientes propiedades: una resistencia al pelado mayor de 4,57 kg por centímetro (kgc) (20 libras por pulgada lineal (pli)) en sustratos 3265B de especificación de materiales aeroespaciales (AMS) determinados en condiciones secas, después de la inmersión en un JRF durante 7 días y después de la inmersión en una solución de NaCl al 3 % de acuerdo con las especificaciones del ensayo de AMS 3265B; una resistencia a la tracción entre 2,07 MPa (300 libras por cuadrado (psi)) y 2,8 MPa (400 psi); una resistencia al desgarro mayor de 11,4 kg por centímetro (kgc) (50 libras por pulgada lineal (pli)); un estiramiento entre el 250 % y el 300 %; y una dureza mayor de 40 Durómetro A. Estas y otras propiedades del sellante curado adecuadas para aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales se desvelan en la AMS 3265B, cuya totalidad se incorpora en el presente documento a modo de referencia. También resulta deseable que, cuando se curen, las composiciones de la presente divulgación usadas en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales presenten un porcentaje en volumen de hinchamiento no mayor del 25 %, después de la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y la presión ambiental en un JRF tipo 1. Otras propiedades, intervalos y/o umbrales pueden ser adecuados para otras aplicaciones de sellado.
- 30 Por lo tanto, en determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación son resistentes al combustible. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "resistente al combustible" significa que una composición, cuando se aplica a un sustrato y se cura, puede proporcionar un producto curado, tal como un sellante, que presenta un porcentaje en volumen de hinchamiento no mayor del 40 %, en algunos casos, no mayor del 25 %, en algunos casos, no mayor del 20 %, en otros casos más, no mayor del 10 %, después de la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y la presión ambiental en un fluido de referencia de chorro (JRF) tipo I de acuerdo con métodos similares a aquellos descritos en la ASTM D792 (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales) o la AMS 3269 (Especificación de Materiales Aeroespaciales). El fluido de referencia de chorro JRF Tipo I, tal como se emplea en la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición: tolueno: 28 ± 1 % en volumen; ciclohexano (técnico): 34 ± 1 % en volumen; isooctano: 38 ± 1 % en volumen; y disulfuro de dibutilo terciario: 1 ± 0,005 % en volumen (véase la AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989, § 3.1.1 etc., disponible a través de SAE (Sociedad de Ingenieros de Automoción)).
- 35 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas en el presente documento proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que presenta un estiramiento a la tracción de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 2,8 MPa (400 psi), cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la AMS 3279, § 3.3.17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 7.7.
- 40 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que presenta una resistencia al cizallamiento superpuesto mayor de 1,4 MPa (200 psi), tal como de al menos 1,5 MPa (220 psi), al menos 1,7 MPa (250 psi) y, en algunos casos, al menos 2,8 MPa (400 psi), cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la SAE AS5127/1 párrafo 7.8.
- 45 En determinadas realizaciones, un sellante curado que comprende una composición proporcionada por la presente divulgación satisface o excede los requisitos para sellantes aeroespaciales, tal como se expone en la AMS 3277.
- 50 También se desvelan aberturas, que incluyen aberturas de vehículos aeroespaciales, selladas con composiciones

proporcionadas por la presente divulgación.

5 En determinadas realizaciones, una composición sellante conductora de electricidad proporcionada por la presente divulgación presenta las siguientes propiedades medidas a temperatura ambiente, después de la exposición a 260 °C (500 °F) durante 24 horas: una resistividad superficial menor de 1 ohmio/cuadrado, una resistencia a la tracción mayor de 1,37 MPa (200 psi), un estiramiento mayor del 100 % y una deficiencia cohesiva del 100 %, medidas de acuerdo con la MIL-C-27725.

10 En determinadas realizaciones, un sellante curado proporcionado por la presente divulgación presenta las siguientes propiedades cuando se cura durante 2 días a temperatura ambiente, 1 día a 60 °C (140 °F) y 1 día a 93,3 °C (200 °F): una dureza seca de 49, una resistencia a la tracción de 2,9 MPa (428 psi) y un estiramiento del 266 %; y, después de 7 días en JRF, una dureza de 36, una resistencia a la tracción de 2,1 MPa (312 psi) y un estiramiento del 247 %.

15 En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas por la presente divulgación presentan una dureza Shore A (después de un curado de 7 días) mayor de 10, mayor de 20, mayor de 30 y, en determinadas realizaciones, mayor de 40; una resistencia a la tracción mayor de 0,06 MPa (10 psi), mayor de 0,69 MPa (100 psi), mayor de 1,4 MPa (200 psi) y, en determinadas realizaciones, mayor de 3,4 MPa (500 psi); un estiramiento mayor del 100 %, mayor del 200 %, mayor del 500 % y, en determinadas realizaciones, mayor del 1.000 %; y un hinchamiento después de la exposición a JRF (7 días) menor del 20 %.

Ejemplos

25 Las realizaciones proporcionadas por la presente divulgación se ilustran, además, a modo de referencia a los siguientes ejemplos, que describen la síntesis, propiedades y usos de determinados polímeros que contienen azufre, aductos de aceptor de Michael y composiciones que comprenden polímeros que contienen azufre, aductos de aceptor de Michael y aceptores de Michael. Resultará evidente para aquellos expertos en la materia que pueden realizarse muchas modificaciones, tanto en materiales como en métodos, sin apartarse del alcance de la divulgación.

30 Ejemplo 1

Politioéter curado con divinil sulfona monomérica

35 A fin de preparar una Mezcla de resina A, se añadieron los politioéteres terminados en tiol del tipo descrito en la patente estadounidense n.º 6.172.179, con una funcionalidad de tiol promedia: 2,05-2,95, disponibles en el mercado a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA, plastificante HB-40 (Solutia Inc.), DABCO® 33LV (Huntsman), Winnofil® SPM (Solvay), Sipernat® D13 (Evonik) y aceite de tung (Alnor Oil Company, Inc.) a una jarra Max 300 (FlackTek) en el orden y las cantidades desglosados en la Tabla 1. Los materiales se mezclaron con una mezcladora DAC 600.1 FVC (FlackTek) durante 45 segundos. A continuación, se añadió vinil sulfona (Aldrich) 40 (4,99 g) a la Mezcla de resina A y se mezcló durante 1 minuto. La mezcla se vertió inmediatamente sobre láminas de polietileno y se prensó para aplanar hasta formar láminas de 1/8". Las muestras se curaron durante dos semanas a temperatura ambiente. A continuación, el material de lámina se sometió a ensayo para determinar la dureza, la resistencia a la tracción, el estiramiento y la resistencia a los fluidos. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2.

45 Tabla 1. Componentes de la Mezcla de resina A.

Mezcla de resina A	
Material	Cantidad (g)
Politioéteres*	140,05
HB-40	1,18
DABCO® 33LV	1,58
Winnofil® SPM	43,08
Sipernat® D13	9,11
* Politioéteres terminados en tiol del tipo descrito en la patente estadounidense n.º 6.172.179, con una funcionalidad de tiol promedia: 2,05-2,95, disponibles a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA.	

Tabla 2. Propiedades de ensayos, métodos y resultados.

Descripción	Ensayo	Resultado
Durómetro (Shore A)	ASTM D2240	53
Estiramiento	ASTM D412	390 %
Resistencia a la tracción	ASTM D412	3.006 KPas
Hinchamiento, agua destilada	SAE AS5271/1 7.4	8,3 %
Hinchamiento, NaCl al 3 %	SAE AS5271/1 7.4	3 %
Hinchamiento, JRF	SAE AS5271/1 7.4	16,7 %

Ejemplo 2**Polímero de polisulfuro curado con divinil sulfona monomérica**

5 El mezclado se realizó en un recipiente de plástico de 60 g con una tapa. Se añadieron divinil sulfona (1,22 g), trietilendiamina (0,17 g) y Thiokol LP-32 (33,01 g, un polímero de polisulfuro líquido disponible a través de Toray Fine Chemicals) al recipiente de 60 g. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. El material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado fue de 14 Shore A, medida de acuerdo con la ASTM D 2240.

Ejemplo 3**15 Politioéter curado con divinil sulfona monomérica**

Se añadieron divinil sulfona (3,05 g), trietilendiamina (0,39 g) y Permapol® P3.1E (74,7 g, un polímero de politioéter terminado en tiol disponible a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA) a un recipiente de plástico. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm.

20 Una parte del material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado fue de 42 Shore A, medida de acuerdo con la ASTM D 2240.

25 Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 12"x18"x1/4" y se prensó hasta formar una lámina espesa de 1/8" uniforme. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 4,8 MPa (696 psi) y un estiramiento del 933 %. La resistencia a la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412.

Ejemplo 4**30 Politioéter curado con divinil sulfona**

Se añadieron divinil sulfona (3,05 g), trietilendiamina (0,62 g), Permapol® P3.1E (74,70 g, un polímero de politioéter terminado en tiol disponible a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA) y carbonato de calcio (48,50 g) a un recipiente de plástico de 100 gramos. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm.

40 Una parte del material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado fue de 25 Shore A, medida de acuerdo con la ASTM D 2240.

45 Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 12"x18"x1/4" y se prensó hasta formar una lámina espesa de 1/8" uniforme. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 3,7 MPa (546 psi) y un estiramiento del 1.077 %. La resistencia a la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412.

Ejemplo 5**Síntesis de aducto de politioéter terminado en divinil sulfona**

50 En un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 300 ml equipado con un agitador mecánico, se añadieron el polímero de politioéter terminado en tiol Permapol® P3.1E (149,40 g, disponible a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA), divinil sulfona (12,18 g) y trietilendiamina (0,81 g) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 10 minutos, lo que dio como resultado un aducto de politioéter terminado en vinil sulfona que tenía una viscosidad de 30,9 Pa·s (309,0 poise). La viscosidad se midió mediante un viscosímetro CAP2000 con un husillo n.º 6, a 50 RPM.

Ejemplo 6**Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con un polímero de polisulfuro terminado en tiol**

60 El mezclado se realizó en un recipiente de plástico de 60 gramos con una tapa. Se añadieron el aducto del Ejemplo 5 (9,27 g) y Thiokol LP-980 (5,90 g, un polímero de polisulfuro líquido, disponible a través de Toray Fine Chemicals) al recipiente de 60 gramos. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. El material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado fue de 11 Shore A y el porcentaje en volumen de hinchamiento en el fluido de referencia de chorro tipo I (JRF Tipo I) del material curado fue del 19,20 %. La dureza y el porcentaje en volumen de hinchamiento en el fluido de referencia de chorro tipo I (JRF Tipo I) se midieron de

acuerdo con la ASTM D 2240 y la SAE AS5127/1 Sección 7.4, respectivamente.

Ejemplo 7

5 Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con un polímero de polisulfuro terminado en tiol

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico de 60 g con una tapa. Se añadieron el aducto del Ejemplo 5 (9,27 g) y Thiokol LP-32 (9,17 g, un polímero de polisulfuro líquido, disponible a través de Toray Fine Chemicals) al recipiente de 60 g. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. El material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado fue de 24 Shore A y el porcentaje en volumen de hinchamiento en el fluido de referencia de chorro tipo I (JRF Tipo I) del material curado fue del 18,81 %. La dureza y el porcentaje en volumen de hinchamiento en el fluido de referencia de chorro tipo I (JRF Tipo I) se midieron de acuerdo con la ASTM D 2240 y la SAE AS5127/1 Sección 7.4, respectivamente.

Ejemplo 8

20 Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con un polímero de polisulfuro terminado en tiol

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico de 60 g con una tapa. Se añadieron el aducto del Ejemplo 5 (9,27 g) y Thiokol LP-12 (9,17 g, un polímero de polisulfuro líquido, disponible a través de Toray Fine Chemicals) al recipiente de 60 g. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. El material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado fue de 25 Shore A y el porcentaje en volumen de hinchamiento en el fluido de referencia de chorro tipo I (JRF Tipo I) del material curado fue del 19,41 %. La dureza y el porcentaje en volumen de hinchamiento en el fluido de referencia de chorro tipo I (JRF Tipo I) se midieron de acuerdo con la ASTM D 2240 y la SAE AS5127/1 Sección 7.4, respectivamente.

Ejemplo 9

30 Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con un polímero de polisulfuro terminado en tiol

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico con una tapa. Se añadieron el aducto del Ejemplo 5 (74,13 g) y Thioplast® G4 (19,12 g, un polímero de polisulfuro líquido, disponible a través de Akzo Nobel) al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado fue de 25 Shore A y el porcentaje en volumen de hinchamiento en el fluido de referencia de chorro tipo I (JRF Tipo I) del material curado fue del 18,70 %. La dureza y el porcentaje en volumen de hinchamiento en el fluido de referencia de chorro tipo I (JRF Tipo I) se midieron de acuerdo con la ASTM D 2240 y la SAE AS5127/1 Sección 7.4, respectivamente.

Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 12"x18"x1/4" y se presó hasta formar una lámina espesa de 1/8" uniforme. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 0,63 MPa (92 psi) y un estiramiento del 181 %. La resistencia a la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412.

Ejemplo 10

50 Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con un polímero de polisulfuro terminado en tiol

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico con una tapa. Se añadieron el aducto del Ejemplo 5 (74,13 g) y Thioplast® G21 (48,80 g, un polímero de polisulfuro líquido, disponible a través de Akzo Nobel) al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado fue de 32 Shore A y el porcentaje en volumen de hinchamiento en el fluido de referencia de chorro tipo I (JRF Tipo I) del material curado fue del 18,48 %. La dureza y el porcentaje en volumen de hinchamiento en el fluido de referencia de chorro tipo I (JRF Tipo I) se midieron de acuerdo con la ASTM D 2240 y la SAE AS5127/1 Sección 7.4, respectivamente.

Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 12"x18"x1/4" y se presó hasta formar una lámina espesa de 1/8" uniforme. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 0,60 MPa (88 psi) y un estiramiento del 107 %. La resistencia a la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412.

65 Ejemplo 11

Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con un polímero de polisulfuro terminado en tiol

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico con una tapa. Se añadieron el aducto del Ejemplo 5 (55,60 g) y Thiokol LP-2 (57,48 g, un polímero de polisulfuro líquido, disponible a través de Toray Fine Chemicals) al recipiente.

5 El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado fue de 33 Shore A y el porcentaje en volumen de hinchamiento en el fluido de referencia de chorro tipo I (JRF Tipo I) del material curado fue del 18,06 %. La dureza y el porcentaje en volumen de hinchamiento en el fluido de referencia de chorro tipo I (JRF Tipo I) se midieron de acuerdo con la ASTM D 2240 y la

10 SAE AS5127/1 Sección 7.4, respectivamente.

Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 12"x18"x1/4" y se prensó hasta formar una lámina espesa de 1/8" uniforme. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 0,74 MPa (108 psi) y un estiramiento del 113 %. La resistencia a

15 la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412.

Ejemplo 12**Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con un polímero de politioéter terminado en tiol**

20 El mezclado se realizó en un recipiente de plástico con una tapa. Se añadieron el aducto del Ejemplo 5 (32,56 g) y Permapol® P3.1E (29,96 g, un polímero de politioéter terminado en tiol disponible a través de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA) y trietilendiamina (0,31 g) al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se curó dentro del

25 recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado fue de 31 Shore A. La dureza se midió de acuerdo con la ASTM D 2240.

Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 12"x18"x1/4" y se prensó hasta formar una lámina espesa de 1/8" uniforme. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 3,07 MPa (446 psi) y un estiramiento del 504 %. La resistencia a

30 la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412.

Ejemplo 13**Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con un polímero de politioéter terminado en tiol**

35 Se produjo un sellante de acuerdo con la composición mostrada en la Tabla 1.

Tabla 1: Formulación del Ejemplo 13.

Composición	Peso de carga, g
Aducto del Ejemplo 5	34,17
Permapol® P3.1E	29,96
Negro de carbono	20,00
Trietilendiamina	0,32

40 El mezclado se realizó en un recipiente de plástico de 100 gramos con una tapa. Se añadieron el aducto del Ejemplo 5 (34,17 g), Permapol® P3.1E (29,96 g, un polímero de politioéter terminado en tiol disponible a través de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA), negro de carbono (20,00 g) y trietilendiamina (0,32 g) al recipiente de 100 gramos. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm.

45 Una parte del material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de un curado de 7 días, la dureza del material curado fue de 43 Shore A, medida de acuerdo con la ASTM D 2240.

Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 12"x18"x1/4" y se prensó hasta formar una lámina espesa de 1/8" uniforme. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 12,47 MPa (1.810 psi) y un estiramiento del 950 %. La

50 resistencia a la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412.

Ejemplo 14**Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con un polímero de politioéter terminado en tiol, a baja densidad**

55 Se produjo un sellante de acuerdo con la composición mostrada en la Tabla 2:

60

Tabla 2: Formulación del Ejemplo 14.

Composición	Peso de carga, g
Aducto del Ejemplo 5	34,17
Permapol® P3.1E	29,96
Negro de carbono	7,20
Trietilendiamina	0,32
Dualite® E135- 040D	7,20

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico de 100 gramos con una tapa. Se añadieron el aducto del Ejemplo 5 (34,17 g), Permapol® P3.1E (29,96 g, un polímero de politioéter terminado en tiol, disponible a través de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA), negro de carbono (7,20 g), trietilendiamina (0,32 g) y Dualite® E135-040D (7,20 g, disponible a través de Henkel) al recipiente de 100 gramos. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado fue de 35 Shore A, medida de acuerdo con la ASTM D 2240.

Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 12"x18"x1/4" y se prensó hasta formar una lámina espesa de 1/8" uniforme. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 1,73 MPa (252 psi) y un estiramiento del 772 %. La resistencia a la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412. El peso específico estimado fue de 0,706.

Ejemplo 15

Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con una mezcla de epoxi y politioéter terminado en tiol

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico de 60 g con una tapa. Se añadieron el aducto del Ejemplo 5 (16,28 g) y Permapol® P3.1E (29,96 g, un polímero de politioéter terminado en tiol, disponible a través de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA), trietilendiamina (0,23 g) y Novalac® DEN™ 431 (1,75 g, una resina epoxi disponible a través de Dow Chemical, Midland, MI) al recipiente de 60 gramos. El recipiente se colocó en una mezcladora de velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de un curado de 7 días, la dureza del material curado fue de 35 Shore A, medida de acuerdo con la ASTM D 2240.

Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 12"x18"x1/4" y se prensó hasta formar una lámina espesa de 1/8" uniforme. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 1,57 MPa (228 psi) y un estiramiento del 276 %. La resistencia a la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412.

Ejemplo 16

Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con una mezcla de isocianato y politioéter terminado en tiol

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico de 60 gramos con una tapa. Se añadieron el aducto del Ejemplo 5 (33,04 g), Permapol® P3.1E (38,05 g, un polímero de politioéter terminado en tiol, disponible a través de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA) y un prepolímero terminado en isocianato (5,0 g, Ejemplo 5 de la solicitud estadounidense n.º 13/050.988). El recipiente se colocó en una mezcladora de velocidad (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se dejó curar dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de un curado de 7 días, la dureza del material curado fue de 35 Shore A, medida de acuerdo con la ASTM D 2240.

Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 12"x18"x1/4" y se prensó hasta formar una lámina espesa de 1/8" uniforme. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 2,13 MPa (309 psi) y un estiramiento del 576 %. La resistencia a la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412.

Ejemplo 17 Resumen de los resultados

Las propiedades de las composiciones curadas presentadas en los Ejemplos 1-16 se resumen en la Tabla 3. En general, en cuanto a las aplicaciones sellantes aeroespaciales, resulta deseable que una composición curada presente una dureza mayor de aproximadamente 10 Shore A, una resistencia a la tracción mayor de aproximadamente 0,06 MPa (10 psi), un estiramiento mayor de aproximadamente el 100 % y un hinchamiento en JRF menor de aproximadamente el 20 % en volumen. Cabe destacar que los Ejemplos 13 y 14 incluyen carga, mientras que las otras composiciones contienen únicamente polímero. En cuanto a las composiciones que contienen únicamente polímero, resulta deseable, en general, que la composición presente una resistencia a la tracción mayor

de 0,55 MPa (80 psi) y un estiramiento mayor del 100 %.

Tabla 3. Resumen de las propiedades de la composición.

Ejemplo	Polímero	Agente de curado	Dureza en Shore A durante 7 días de curado	Resistencia a la tracción en MPa (psi)	Estiramiento (%)	Hinchamiento en JRF (% en volumen)
1	PTE*	DVS**	_†	-	-	-
2	PTE	DVS	14	-	-	-
3	PTE	DVS	42	4,79 (696)	933	-
4	PTE	DVS	25	3,76 (546)	1077	-
5				-	-	-
6	Aducto de PTE	PS§ LP-980	11	-	-	19,2
7	Aducto de PTE	PS LP-32	24	-	-	18,8
8	Aducto de PTE	PS LP-12	25	-	-	19,4
9	Aducto de PTE	PS G4	25	0,63 (92)	181	18,7
10	Aducto de PTE	PS G21	32	0,60 (88)	107	18,5
11	Aducto de PTE	PS LP-2	33	0,74 (108)	113	18,1
12	Aducto de PTE	PTE	31	3,07 (446)	504	-
13	Aducto de PTE	PTE	43	12,47 (1.810)	950	-

(continuación)

Ejemplo	Polímero	Agente de curado	Dureza en Shore A durante 7 días de curado	Resistencia a la tracción en MPa (psi)	Estiramiento (%)	Hinchamiento en JRF (% en volumen)
14	Aducto de PTE	PTE (baja densidad)	35	1,73 (252)	772	-
15	Aducto de PTE	Mezcla de epoxi y PTE	35	1,57 (228)	276	-
16	Aducto de PTE	Mezcla de isocianato y PTE	35	2,13 (309)	576	-

* Politioéter.
 ** Divinil sulfona.
 § Polisulfuro.
 † No medido.

5

Ejemplo 18

Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con una diamina

10 Se añadieron el aducto de politioéter terminado en divinil sulfona del Ejemplo 5 (83,99 g), isoforona diamina (4,26 g), Cab-O-Sil® M5 (3,68 g) y trietilendiamina (0,69 g) a un recipiente de plástico. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló el contenido durante 60 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado medida de acuerdo con la ASTM D 2240 fue de 24 Shore A.

15

Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 12"x18"x1/4" y se prensó hasta formar una lámina espesa de 1/8" uniforme. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 3,87 MPa (562 psi) y un estiramiento del 1.170 %. La resistencia a la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412.

20

Ejemplo 19

Aducto de aceptor de Michael de politioéter curado con una diamina

Se añadieron el aducto de polioéter terminado en divinil sulfona del Ejemplo 5 (83,99 g), isoforona diamina (4,26 g) y Cab-O-Sil® M5 (3,68 g) a un recipiente de plástico. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló el contenido durante 60 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se curó dentro del recipiente de plástico durante 7 días a temperatura ambiente. Después de 7 días, la dureza del material curado medida de acuerdo con la ASTM D 2240 fue de 20 Shore A.

Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 12"x18"x1/4" y se prensó hasta formar una lámina espesa de 1/8" uniforme. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 2,89 MPa (420 psi) y un estiramiento del 1209 %. La resistencia a la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412.

Ejemplo 20

Aducto de aceptor de Michael de polioéter curado con una diamina bloqueada

Se añadieron el aducto del Ejemplo 5 (16,80 g), Vestamin® A 139 (1,39 g, disponible a través de Evonik) y trietilendiamina (0,27 g) a un recipiente de plástico. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 60 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se curó en el recipiente de plástico durante 5 semanas a condiciones ambientales. Después de 5 semanas, el material mezclado curado, formó un elastómero sólido.

Ejemplo 21

Preparación de catalizador encapsulado

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

Ejemplo 22

Preparación de catalizador encapsulado

Se mezclaron 9,0 gramos de Intelimer® 13-1 (a través de Air Products y Chemicals, Allentown, PA) y 1,0 gramo de isoforona diamina a 80 °C durante 30 minutos. La mezcla se enfrió rápidamente a temperatura ambiente y, a continuación, se trituró hasta dar polvo.

Ejemplo 23

Preparación de catalizador encapsulado

Se mezclaron 9,5 gramos de Intelimer® 13-1 (a través de Air Products y Chemicals, Allentown, PA) y 0,5 gramos de isoforona diamina a 80 °C durante 30 minutos. La mezcla se enfrió rápidamente a temperatura ambiente y, a continuación, se trituró hasta dar polvo.

Ejemplo 24

Síntesis de aducto de polioéter con protección terminal de vinil sulfona

En un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 300 ml equipado con un agitador mecánico, se añadieron el polímero de polioéter terminado en tiol Permapol® P3.1E (149,40 g, disponible a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA), divinil sulfona (12,18 g) y trietilendiamina (0,81 g) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla durante 10 minutos, lo que dio como resultado un aducto de polioéter terminado en vinil sulfona que tenía una viscosidad de 30,9 Pa·s (309,0 poise). La viscosidad se midió usando un viscosímetro CAP2000 con un husillo n.º 6, a 50 RPM.

Ejemplo 25

Síntesis de polímero de polioéter

En un matraz de 2 l, se mezclaron 524,8 g (3,32 mol) de dietilen glicol divinil éter (DEG-DVE) y 706,7 g (3,87 mol) de dimercaptodioxaoctano (DMDO) con 19,7 g (0,08 mol) de trialilcianurato (TAC) y se calentaron a 77 °C. A la mezcla de reacción calentada se añadieron 4,6 g (0,024 mol) de un catalizador de radicales libres de azobisnitrilo (Vazo®67, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), disponible en el mercado a través de DuPont). La reacción transcurrió sustancialmente hasta su finalización después de 2 horas para proporcionar 1.250 g (0,39 mol, rendimiento del 100 %) de una resina líquida de polioéter que tenía una T_g de -68 °C y una viscosidad de 6,5 Pa·s (65 poise). La

resina era ligeramente de color amarillo y tenía bajo olor.

La síntesis del polioéter y otros polioéteres adecuados se desvela en la patente estadounidense n.º 6.172.179.

5 Ejemplo 26

Preparación de catalizador encapsulado

10 Se mezclaron 9,5 gramos de Intelimer® 13-1 (a través de Air Products y Chemicals, Allentown, PA) y 0,5 gramos de isoforona diamina a 80 °C durante 30 minutos. La mezcla se enfrió rápidamente a temperatura ambiente y, a continuación, se trituró hasta dar polvo.

Ejemplo 27

15 Encapsulación de matriz con liberación activada por calor

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico con una tapa. Se añadieron el aducto de polioéter del Ejemplo 24 (20 g), T-5314 (32 g, un producto intermedio terminado en tiol que comprende el polímero descrito en el Ejemplo 25, disponible a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA) y el catalizador encapsulado en matriz 20 (1,86 g) del Ejemplo 21 al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 10 segundos a 2.300 rpm. Una parte de la mezcla se calentó de acuerdo con el programa de calentamiento descrito en la Tabla 1 y otra parte de la mezcla se mantuvo a condiciones ambientales. El estado físico de las muestras se indica en la Tabla 1.

Tabla 1

Composición del Ejemplo 27	
Programa de calentamiento	Estado físico de las muestras
Sin calentamiento	Permaneció líquida durante 48 horas
82 °C (180 °F)/5 min.	Se curó en 4 horas después del calentamiento
93 °C (200 °F)/5 min.	Se curó en 4 horas después del calentamiento

25

Ejemplo 28

Encapsulación de matriz

30 El mezclado se realizó en un recipiente de plástico con una tapa. Se añadieron el aducto de polioéter del Ejemplo 24 (20 g), T-5314 (32 g, un producto intermedio terminado en tiol que comprende el polímero descrito en el Ejemplo 25, disponible a través de PRC-DeSoto International Inc., Sylmar, CA) y el catalizador encapsulado del Ejemplo 22 (1,86 g) al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y los materiales se mezclaron durante 10 segundos a 2.300 rpm. Una parte de la mezcla se calentó de acuerdo con el calentamiento programado 35 descrito en la Tabla 2 y otra parte de la mezcla se mantuvo a condiciones ambientales. El estado físico de las muestras se indica en la Tabla 2.

Tabla 2

Composición del Ejemplo 28	
Programa de calentamiento	Estado físico de las muestras
Sin calentamiento	Permaneció líquida durante 24 horas
71 °C (160 °F)/5 min.	Se curó en 4 horas después del calentamiento
76 °C (170 °F)/5 min.	Se curó en 4 horas después del calentamiento

40 Ejemplo 29

Encapsulante de matriz

45 El mezclado se realizó en un recipiente de plástico con una tapa. Se añadieron el aducto de polioéter del Ejemplo 24 (53,79 g), Permapol® P3.1E (53,27 g, un polímero terminado en tiol descrito en el Ejemplo 25, disponible a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA), sílice (7,28 g) y el catalizador encapsulado del Ejemplo 23 (13,45 g) al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se transfirió a cinco latas de metal separadas. Cada lata mantenía aproximadamente 11 gramos del material mezclado. Tres de las cinco latas se calentaron en un horno a 50 temperaturas y tiempos variables, tal como se muestra en la Figura 1. Dos de las cinco latas se calentaron mediante un calentador de infrarrojos durante 3 minutos y 5 minutos, respectivamente. Los valores de dureza se midieron en el material después de exponerse a calor. La Figura 1 muestra los resultados.

Una segunda parte del material mezclado se expuso a condiciones ambientales durante 4 días. Después de 4 días,

el material mezclado seguía siendo trabajable.

Ejemplo 30

5 Encapsulante de matriz con liberación de ultrasonidos

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico con una tapa. Se añadieron el aducto de polioéter del Ejemplo 24 (11,76 g), Permapol® P3.1E (1,65 g, un polímero terminado en tiol descrito en el Ejemplo 25, disponible a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA), Cab-O-Sil® M5 (1,46 g) y el catalizador encapsulado del Ejemplo 23 (2,69 g) al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se colocó entre dos piezas de placa de aluminio, teniendo cada placa una dimensión de 7,62 cm (3 pulgadas) x 7,62 cm (3 pulgadas) x 0,00254 cm (0,001 pulgadas). La distancia entre las dos placas fue de 0,00508 cm (0,002 pulgadas). El conjunto de placas de aluminio que tenían el material mezclado entre las mismas se colocó en contacto con la bocina de un ultrasonicador (Modelo 2000X, disponible a través de Emerson Industrial Automation, Danbury, CT) durante 3 segundos a 20 KHz. Después de esto, la mezcla entre las dos placas de aluminio se curó en 2 días.

Una segunda parte del material mezclado se expuso a condiciones ambientales durante 4 días. Después de 4 días, el material mezclado seguía siendo viscoso.

Ejemplo 31

Catalizador fotolábil

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico con una tapa. Se añadieron el aducto de polioéter del Ejemplo 24 (50,39 g), Permapol® P3.1E (46,74 g, un polímero terminado en tiol descrito en el Ejemplo 25, disponible a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA) y catalizador CGI 90 (1,86 g, una amina fotolábil, disponible a través de BASF) al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora de alta velocidad (DAC 600 FVC) y los materiales se mezclaron durante 10 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se dejó dentro del recipiente de plástico durante 4 días a temperatura ambiente. Después de 4 días, la mezcla seguía siendo líquida y no se observó ningún curado.

Una segunda parte del material mezclado se vertió sobre un sustrato de vidrio plano de 30,48 cm (12 pulgadas) x 45,72 cm (18 pulgadas) x 0,63 cm (¼ pulgada) y se prensó hasta formar una lámina uniforme con aproximadamente 0,31 cm (1/8 pulgada) de espesor. La lámina se expuso a una energía UV durante 60 segundos usando una luz UV Phoseon Firefly disponible a través de Phoseon Technology, Hillsboro, OR. La lámina se curó durante 7 días a condiciones ambientales. La lámina curada tenía una resistencia a la tracción de 4,17 MPa (605 psi), un estiramiento del 987 % y una dureza de 35 A. La resistencia a la tracción y el estiramiento se midieron de acuerdo con la ASTM D412 y la dureza se midió de acuerdo con la ASTM D 2240.

Ejemplo 32

Catalizador de liberación con la humedad

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico con una tapa. Se añadieron el aducto de polioéter del Ejemplo 24 (16,80 g), Permapol® P3.1E (15,22 g, un polímero terminado en tiol descrito en el Ejemplo 25 disponible a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA) y Vestamin® A 139 (0,32 g, una isoformona diamina bloqueada, disponible en el mercado a través de Evonik) al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm. Una parte del material mezclado se dejó permanecer dentro del recipiente de plástico (sin exposición a la humedad) durante 1 día a temperatura ambiente. Después de 1 día, la mezcla seguía siendo líquida y no se observó ningún curado.

Una segunda parte del material mezclado se expuso a condiciones ambientales y se dejó curar durante 8 horas a condiciones ambientales. El material mezclado se curó en forma de elastómero sólido.

Ejemplo comparativo 33

Adición de Michael usando trietilamina no encapsulada como catalizador

El mezclado se realizó en un recipiente de plástico con una tapa. Se añadieron el aducto de polioéter del Ejemplo 24 (8,40 g), Permapol® P3.1E (7,61 g, un polímero terminado en tiol descrito en el Ejemplo 25, disponible a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA), Cab-O-Sil® M5 (0,66 g) y trietilamina (0,16 g) al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm.

El material mezclado se dejó curar a condiciones ambientales. El material mezclado se curó en forma de elastómero sólido en 5 semanas. Sin embargo, la superficie del polímero curado estaba viscosa.

Ejemplo comparativo 34

Adición de Michael usando IPDA no encapsulada como catalizador

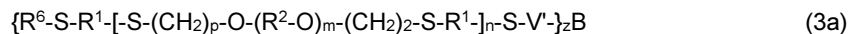
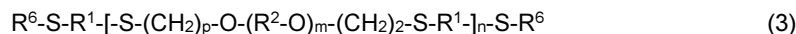
5 El mezclado se realizó en un recipiente de plástico con una tapa. Se añadieron el aducto de politioéter del Ejemplo 24 (8,40 g), Permapol® P3.1E (7,61 g, un polímero terminado en tiol descrito en el Ejemplo 25, disponible a través de PRC-DeSoto International, Inc., Sylmar, CA) e isoforona diamina (0,16 g) al recipiente. El recipiente se colocó en una mezcladora (DAC 600 FVZ) y se mezcló durante 30 segundos a 2.300 rpm.

10 El material mezclado se dejó curar a condiciones ambientales. El material mezclado se curó en forma de elastómero sólido en 2 horas.

15 Por último, debe apreciarse que hay maneras alternativas de implementar las realizaciones desveladas en el presente documento. Por consiguiente, las presentes realizaciones deben considerarse como ilustrativas y no como restrictivas. Adicionalmente, las reivindicaciones no se deben limitar a los detalles proporcionados en el presente documento y tienen el derecho a su alcance completo y los equivalentes del mismo.

REIVINDICACIONES

1. Un aducto de politioéter que comprende al menos dos grupos aceptores de Michael terminales, en donde el aducto de politioéter se selecciona de un aducto de politioéter de Fórmula (3), un aducto de politioéter de Fórmula (3a) y una combinación de los mismos:



en las que:

cada R^1 se selecciona, de manera independiente, de alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-10} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$, en las 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, de manera independiente, de hidrógeno y metilo; y

cada X se selecciona, de manera independiente, de -O-, -S- y -NHR-,

en donde R se selecciona de hidrógeno y metilo;

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

m es un número entero de 0 a 50;

n es un número entero de 1 a 60;

p es un número entero de 2 a 6;

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

z es un número entero de 3 a 6; y

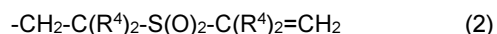
cada V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal; y

cada -V'- se deriva de la reacción de -V con un tiol; y

cada R^6 se selecciona, de manera independiente, de una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldimina y una oxazolidina.

2. El aducto de politioéter de la reivindicación 1, en el que cada R^6 se selecciona, de manera independiente, de una vinil sulfona.

3. El aducto de politioéter de la reivindicación 1, en el que cada R^6 tiene la estructura de Fórmula (2):



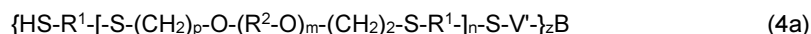
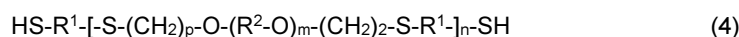
en la que cada R^4 se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y alquilo C_{1-3} .

4. El aducto de politioéter de la reivindicación 1, en donde el aducto comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden:

(a) un polímero de politioéter; y

(b) un compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con un grupo terminal del polímero de politioéter, en donde el grupo aceptor de Michael se selecciona de una vinil cetona, una vinil sulfona, una quinona, una enamina, una cetimina, una aldimina y una oxazolidina.

5. El aducto de politioéter de la reivindicación 4, en el que el polímero de politioéter comprende un polímero de politioéter seleccionado de un polímero de politioéter de Fórmula (4), un polímero de politioéter de Fórmula (4a) y una combinación de los mismos:



en las que:

cada R^1 se selecciona, de manera independiente, de alcanodiilo C_{2-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} , heterocicloalcanodiilo C_{5-8} y $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$, en las 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;
5 cada R^3 se selecciona, de manera independiente, de hidrógeno y metilo; y
cada X se selecciona, de manera independiente, de -O-, -S- y -NHR-, en donde R se selecciona de hidrógeno y metilo;
- 10 cada R^2 se selecciona, de manera independiente, de alcanodiilo C_{1-10} , cicloalcanodiilo C_{6-8} , alcanocicloalcanodiilo C_{6-14} y $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$, en donde s, q, r, R^3 y X son tal como se definen para R^1 ;
m es un número entero de 0 a 50;
n es un número entero de 1 a 60;
p es un número entero de 2 a 6;
B representa un núcleo de un agente de polifuncionalización terminado en vinilo z-valente $B(-V)_z$ en el que:
- 15 z es un número entero de 3 a 6; y
cada -V es un grupo que comprende un grupo vinilo terminal; y cada -V' se deriva de la reacción de -V con un tiol.
- 20 6. El aducto de politioéter de la reivindicación 4, en el que el compuesto que tiene un grupo aceptor de Michael y un grupo que es reactivo con un grupo terminal del polímero de politioéter comprende divinil sulfona.
7. Una composición que comprende:
- 25 (a) un polímero de politioéter que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael; y
(b) un compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael.
- 30 8. La composición de la reivindicación 7, en la que el compuesto que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael tiene un peso molecular menor de 400 Daltons.
9. La composición de la reivindicación 7, en la que un polímero de politioéter, que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con los grupos aceptores de Michael, comprende el aducto de politioéter de la reivindicación 1.
- 35 10. Una composición que comprende:
- (a) el aducto de politioéter de la reivindicación 1; y
(b) un agente de curado que comprende al menos dos grupos terminales que son reactivos con los grupos aceptores de Michael.
- 40 11. La composición de la reivindicación 10, en la que el agente de curado comprende un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael.
- 45 12. La composición de la reivindicación 10, que comprende un compuesto seleccionado de un poliepoxi, un poliisocianato, que tiene grupos isocianato que son reactivos con los grupos tiol y que son menos reactivos con los grupos aceptores de Michael, y un aducto de polisulfuro.
13. Una composición que comprende:
- 50 (a) el aducto de politioéter de la reivindicación 1;
(b) un polímero que contiene azufre que comprende al menos dos grupos terminales reactivos con grupos aceptores de Michael; y
(c) un compuesto monomérico que tiene al menos dos grupos aceptores de Michael.
- 55 14. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 7, 10 y 13, que comprende un catalizador de amina de liberación controlada.
- 60 15. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 7, 10 y 13, en la que el catalizador de amina de liberación controlada se selecciona de un catalizador de amina bloqueado y un encapsulante de matriz que comprende un catalizador de amina.

